Série : B
N°d'ordre: 9
N°de Série:7

U.E.R. des Sciences de la Matière et de la Mer
6, avenue Le Gorgeu
29 N BREST

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

René RUMIN

REACTIONS PHOTOCHIMIQUES DE DERIVES DIPHENYLES DU CYCLOHEXADIENE-1,3 ET DE L'HEXATRIENE-1,3,5. APPLICATION DES REGLES DE WOODWARD-HOFFMANN.

Soutenue le 9 juillet 1971 devant la commission d'examen:

Président M.P. SAUMAGNE Professeur A L'UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE

Examinateurs
- M.G. OURISSON Professeur A L'UNIVERSITE DE STRASBOURG 1
- M.H. BOUAS-LAURENT Professeur A L'UNIVERSITE DE BORDEAUX 1
- M.P. COURTOT Maître de Conférences A L'UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE

N° d'enregistrement au C N R S: A.O. 5772

1971

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545806_0002

Série : B
N°d'ordre: 9
N°de Série:7

U.E.R. des Sciences de la Matière et de la Mer
6, avenue Le Gorgeu
29 N BREST

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

René RUMIN

REACTIONS PHOTOCHIMIQUES DE DERIVES DIPHENYLES DU CYCLOHEXADIENE-1,3 ET DE L'HEXATRIENE-1,3,5. APPLICATION DES REGLES DE WOODWARD-HOFFMANN.

Soutenue le 9 juillet 1971 devant la commission d'examen:

Président M.P. SAUMAGNE Professeur A L'UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE

Examinateurs
- M.G. OURISSON Professeur A L'UNIVERSITE DE STRASBOURG 1
- M.H. BOUAS_LAURENT Professeur A L'UNIVERSITE DE BORDEAUX 1
- M.P. COURTOT Maître de Conférences A L'UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE

N° d'enregistrement au C N R S: A.O. 5772

1971

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE

Président : M. LE BRIS Raymond François

U.E.R. SCIENTIFIQUES

U.E.R. des Sciences de la Matière et de la Mer.

Directeur : M. LUCAS Albert (Biologie Animale)

U.E.R. des Sciences Exactes et Naturelles.

Directeur : M. BABIN Claude (Géologie)

Professeurs	M. BOCLE Jean	T	(Mathématiques)
	M. DIDIER Jean	T	(Géologie)
	M. JOHANNIN Pierre	T	(Physique)
	Mme MOREAU Mireille	TP	(Biologie Végétale)
	M. PERESSE Joseph	T	(Physique)
	M. QUERRE Julien	T	(Mathématiques)
	M. SAUMAGNE Pierre	T	(Chimie)
Professeurs sans chaire	Mme JOHANNIN-GILLES Andrée		(Physique)
	Mme LAHAYE Jacqueline		(Biologie Animale)
	M. LE FLOCH Jean		(Océanographie)
	M. SERPOLAY Roger		(Physique)
Maîtres de Conférences	M. BERTHE Guy		(Mathématiques)
	M. BROISE Michel		(Mathématiques)
	M. BRUTER Claude		(Mathématiques)
	Mme COURTOT-COUPEZ Jacqueline		(Chimie)
	M. COURTOT Pierre		(Chimie)
	Mme GENIN-GAUCHER Janine		(Physique)
	M. GENIN Robert		(Physique)
	M. GRAVELLE Michel		(Géologie)
	M. GUERCHAIS Emile		(Chimie)
	M. LAURANSAN Jacques		(Chimie)
	M. PELHATE Joseph		(Biologie Végétale)
	M. PENOT Michel		(Biologie Végétale)
	M. PEYRAUD Claude		(Biologie Animale)
	M. PICARD Elie		(Physique)
	M. QUIVY Denis		(Physique)
	M. RENOUX André		(Physique)
	M. STURTZ Georges		(Chimie)
	M. WOLFF Claude		(Physique)
Chargés d'Enseignement	M. CARVALLO Michel		(Mathématiques)
	M. GUILLEVIN Claude		(Mathématiques)

Secrétaire Général de l'Université :
M. PRIOL Yves

à mes parents,

à ma femme.

Monsieur COURTOT, Maître de Conférences, m'a accueilli dans son Laboratoire de la Faculté des Sciences de Brest. Après m'avoir proposé le sujet de cette thèse, il en a suivi le développement ; je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude et à le remercier pour l'aide et les nombreux conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je remercie également Monsieur le Professeur SAUMAGNE d'avoir bien voulu accepter la présidence du Jury chargé de sanctionner ce travail.

Je tiens à exprimer mes respectueux remerciements à Monsieur le Professeur OURISSON, Président de l'Université de Strasbourg I, qui a accepté d'être mon Parrain de thèse au C.N.R.S., pour l'intérêt avec lequel il a suivi ce travail et pour ses pertinentes suggestions.

Je suis très reconnaissant à Monsieur BOUAS-LAURENT, Professeur à l'Université de Bordeaux, d'avoir accepté de participer à mon Jury de thèse.

Mes remerciements vont également à Mademoiselle GENTRIC et à Mesdames COMBRISSON et PLATZER pour l'aide qu'elles m'ont apportée.

Ce travail a été grandement facilité par l'ambiance amicale et l'esprit de collaboration qui règnent au laboratoire ; que tous mes collègues, et particulièrement Monsieur PICHON, reçoivent avec mes remerciements, l'assurance de ma sincère amitié.

Je remercie enfin Madame L'HELGOUARC'H et Messieurs CASTEL et MARC, ainsi que Madame SAUMAGNE et Monsieur COPPILLET, auxquels je dois la réalisation matérielle de ce mémoire.

SOMMAIRE

Pages

INTRODUCTION 1

I. Réactions photochimiques des cyclohexadiènes-1,3 1
II. Les règles de WOODWARD-HOFFMANN et leurs applications. 4
III. Réactions des hexatriènes-1,3,5 8

CHAPITRE I : REACTIONS PHOTOCHIMIQUES DE DERIVES DU DIPHENYL-1,4 CYCLOHEXADIENE-1,3 : NATURE ET CONFIGURATION DES PRODUITS PRIMAIRES 14

I. Réactions de photoisomérisation avec ouverture du cycle 15

A. Influence de la nature et de la stéréochimie des substituants en 5,6 sur la photoisomérisation 16

1) Cas des diphényl-3,6 cyclohexadiène-3,5 cis et trans dicarboxylates-1,2 de méthyle 16
2) Cas des cis et trans-diméthyl-5,6 diphényl-1,4 cyclohexadiènes-1,3 18

B. Influence de la substitution en *para* de l'un des groupements phényle 22

C. Mesure des rendements quantiques 22

II. Réactions photochimiques liées à la présence d'un cycle court sur le squelette cyclohexadiénique-1,3 24

1) Anhydride de l'acide diphényl-3,6 cyclohexadiène-3,5 cis-dicarboxylique-1,2 24
2) Diphényl-4,7 tétrahydro-1,3,3a,7a isobenzofuranne .. 26

a) Photooxygénation 26
b) Photodimérisation 29

Pages

III. Etude des états excités par photolyse à éclairs 30

1) Ether-oxyde 30

2) Dérivé trans-diméthylé 30

CONCLUSION 32

PARTIE EXPERIMENTALE 33

CHAPITRE II : REACTIONS THERMIQUES ET PHOTOCHIMIQUES DES HEXATRIENES 43

I. Réactions thermiques 44

1) Cyclisation disrotatoire en cyclohexadiène-1,3 44

2) Migrations sigmatropiques [1,7] d'hydrogène 46

II. Réactions photochimiques 52

A. Isomérisations *cis-trans* éthyléniques 52

1) Cas des diesters 52

2) Cas des dérivés diméthylés 55

3) Discussion 57

B. Isomérisation en bicyclo [3.1.0] hexène 59

CONCLUSION 63

PARTIE EXPERIMENTALE 64

CHAPITRE III : SYNTHESE DE DERIVES DU DIPHENYL-1,4 CYCLOHEXADIENE-1,3 79

I. Synthèse en série *trans* disubstituée-5,6..... 79

II. Synthèse en série *cis* disubstituée-5,6 82

PARTIE EXPERIMENTALE 85

CHAPITRE IV : FORMATION DE CYCLOPROPANE LORS D'UNE SUBSTITUTION PAR LES IONS HYDRURE AVEC PARTICIPATION D'UNE DOUBLE LIAISON HOMOALLYLIQUE 97

I. Réactions du ditosylate du diphényl-1,4 *trans*-bis(hydroxyméthyl)-5,6 cyclohexadiène-1,3 98

II. Réactions du dimésylate du diphényl-1,4 *cis*-bis-(hydroxyméthyl)-5,6 cyclohexadiène-1,3 104

Pages

CONCLUSION 107

PARTIE EXPERIMENTALE 108

C O N C L U S I O N 113

BIBLIOGRAPHIE 116

INTRODUCTION

I. REACTIONS PHOTOCHIMIQUES DES CYCLOHEXADIENES-1,3

Les dienes conjugués cycliques, soumis à des radiations ultra-violettes,donnent essentiellement deux types de réactions : formation ou rupture de liaisons de type σ .

Lorsque les deux doubles liaisons sont incluses dans un cycle à sept chaînons, l'irradiation conduit à des bicyclo [3.2.0] heptènes, par isomérisation de valence.

Les nombreux cycloheptadiènes qui ont été ainsi transformés attestent de la généralité de ce processus (1-3). Dans ces cycles à nombre impair d'atomes de carbone, la rupture de liaisons simples n'est en effet pas possible.

Par contre, dans le cas des cyclohexadiènes-1,3, deux processus photochimiques sont possibles : l'ouverture en hexatriène-1,3,5 par rupture de la liaison en 5,6 (processus *a*) et la cyclisation en bicyclo [2.2.0] hexène (processus *b*).

La réaction d'ouverture est la plus fréquemment observée, la photocyclisation conduisant en effet à un système tendu et nécessitant des conditions géométriques particulières.

Il existe un très grand nombre d'exemples de réactions de type *a* (ouverture) dont quelques uns sont donnés dans le tableau I.

Le produit primaire d'ouverture doit être un hexatriène à double liaison *cis*-centrale, qui ne peut pas toujours être identifié.

Le second type de réaction, la photocyclisation en bicyclo [2.2.0] hexène, bien que moins courant, a tout de même été observé par un certain nombre d'auteurs, notamment lorsque des contraintes stériques importantes défavorisent très fortement l'ouverture (c'est le cas lorsque les sommets 5 et 6 du cyclohexadiène-1,3 sont reliés par un cycle court (17-19)) ou lorsque le processus conrotatoire est interdit par la géométrie : pyro et isopyrocalciférols 1 et 2 qui constituent un bon exemple dans lequel la voie photochimique d'ouverture est interdite.(tableau II).

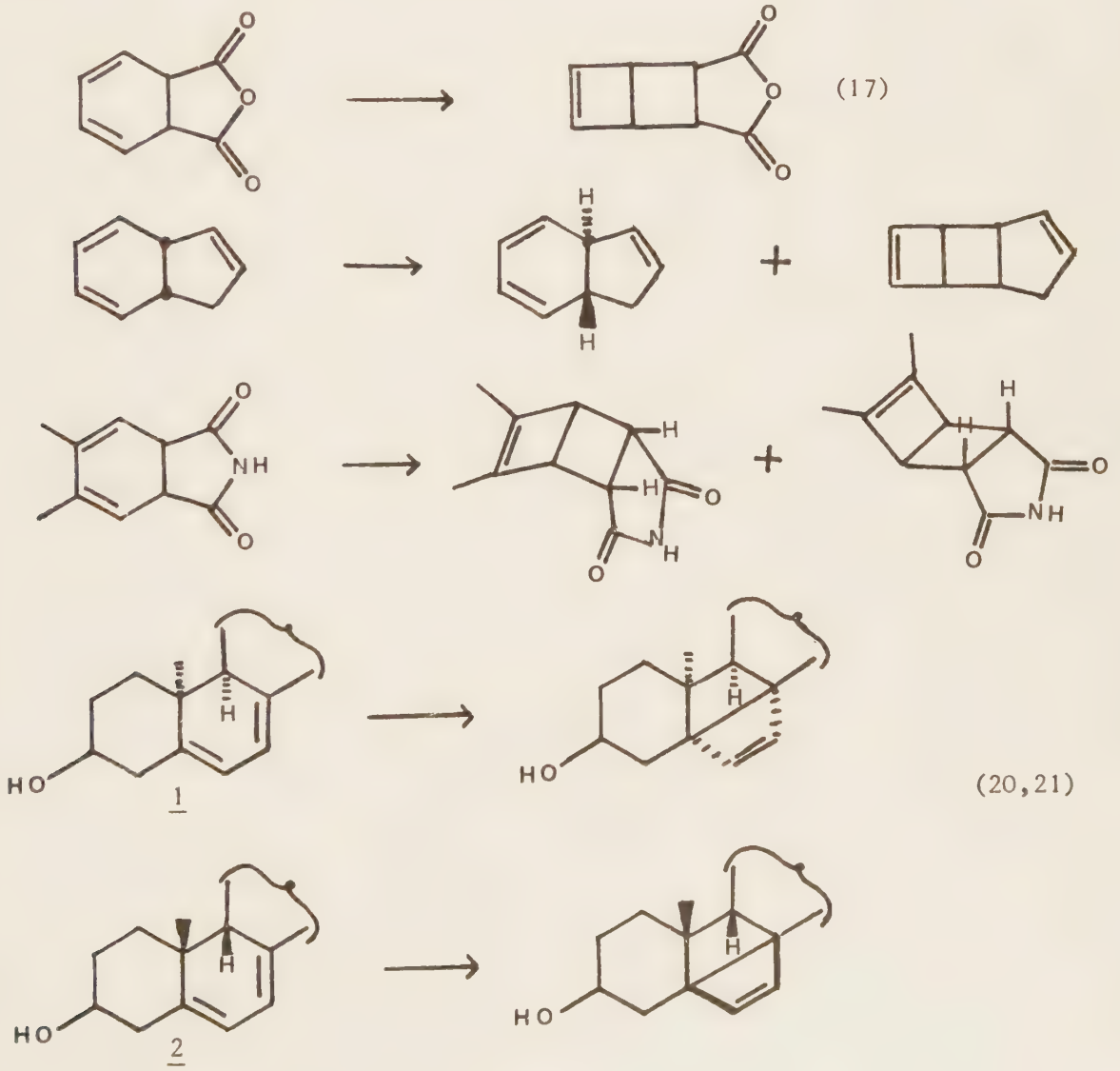
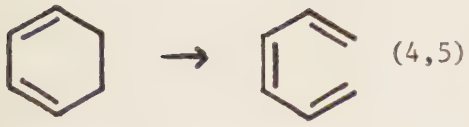
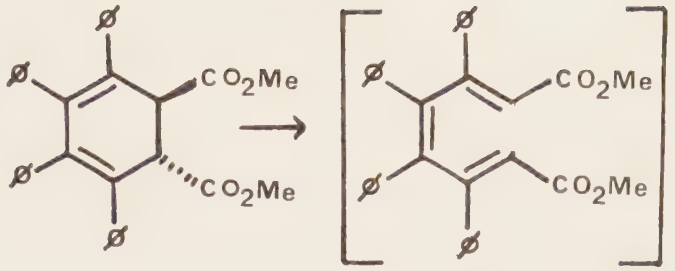


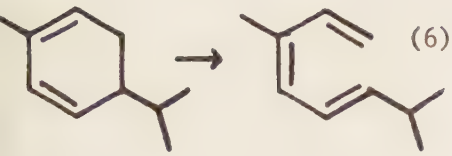
TABLEAU II



(4,5)

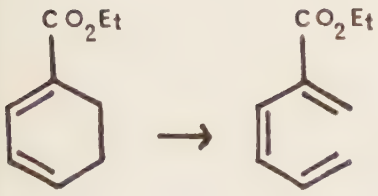


(11)

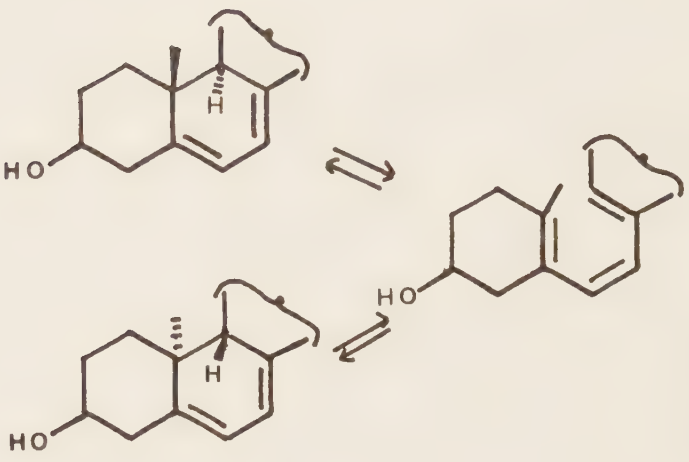


(6)

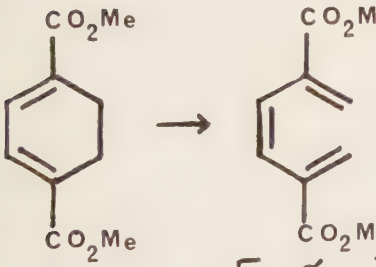
(12,1



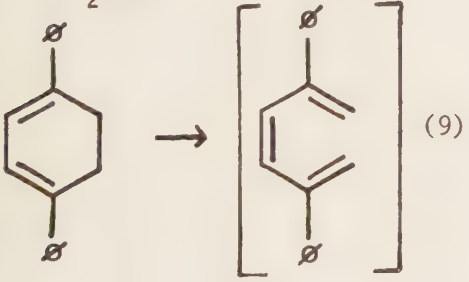
(7)



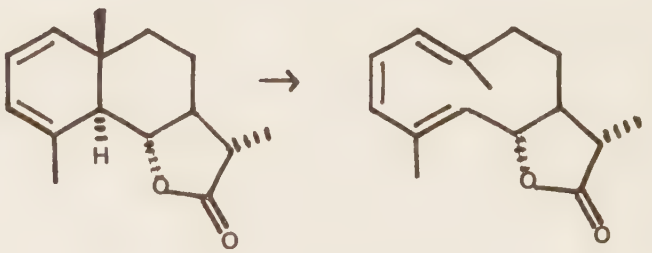
(15)



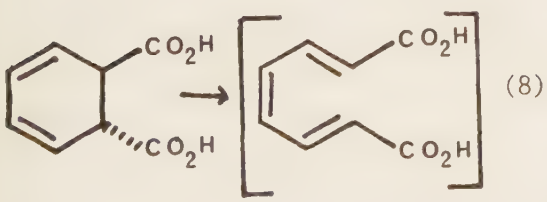
(10)



(9)



(14)



(8)

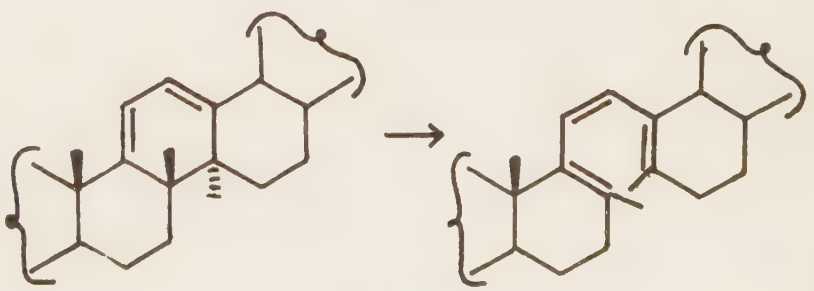
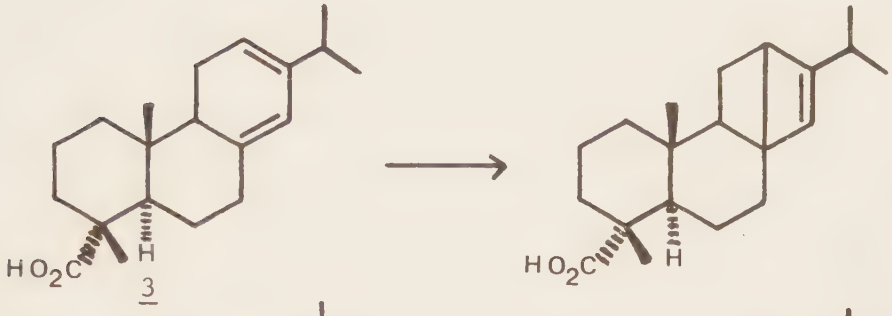


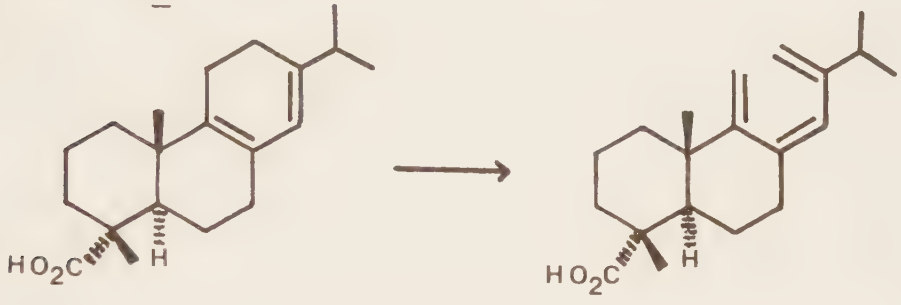
TABLEAU I : Transformations photochimiques cyclohexadiène → hexatriène.

Cependant, cette photocyclisation a été observée dans des cas où la contrainte stérique n'existe pas. Il est alors très difficile d'expliquer pourquoi ce type de réaction accompagne ou même l'emporte sur l'ouverture en hexatriène:

(22)



(23)



(24)

DAUBEN et Coll. (23) ont proposé à titre d'hypothèse que l'interaction d'un groupement méthyle avec le système diénique pouvait expliquer la formation de cyclobutène. Mais à notre connaissance, seul l'acide lévopimarique 3 peut être cité à l'appui de cette proposition, et des essais sur des composés modèles (25) ne confirment pas cette hypothèse.

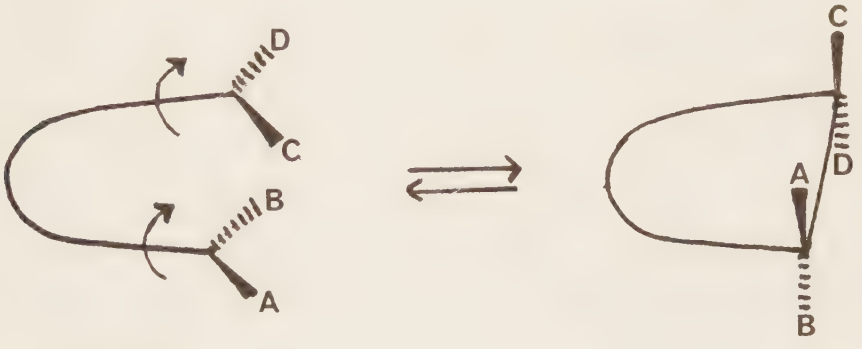
II. LES REGLES DE WOODWARD-HOFFMANN ET LEURS APPLICATIONS

Il est évidemment très intéressant de pouvoir connaître a priori le cours stérique que prendra une réaction photochimique ou thermique.

Cela est maintenant possible, grâce aux travaux de nombreux théoriciens (26-29) et notamment de WOODWARD et HOFFMANN (30),pour les réactions concertées suivantes : réactions électrocycliques (cyclisations ou ouvertures photochimiques ou thermiques), réactions sigmatropiques (notamment migrations d'hydrogène), cycloadditions (dont les cycloadditions [4+2] internes).

WOODWARD et HOFFMANN observent que les réactions électrocycliques, définies comme la formation d'une liaison σ entre les extrémités d'un système linéaire contenant k doubles liaisons et conduisant à un cycle à (k-1) doubles liaisons(ou le processus inverse)sont stéréospécifiques, et ils définissent deux modes de cyclisation (figure I) :

- *Mode conrotatoire*



- *Mode disrotatoire*

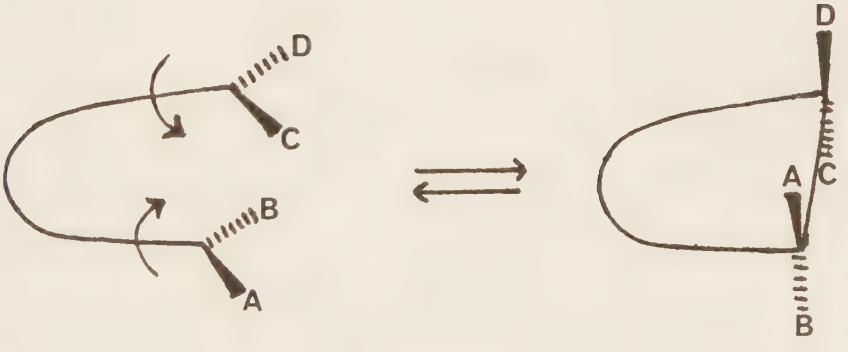


FIGURE I

Des calculs très élaborés (28,30) et l'emploi de diagrammes de corrélation des états de symétrie des orbitales (26,27,29) ont permis d'arriver à des conclusions extrêmement précises : une façon simplifiée d'exprimer ces résultats consiste à affirmer que la stéréochimie des réactions électrocycliques est déterminée par la symétrie de la plus haute orbitale moléculaire occupée de l'hexatriène. Le sens du mouvement de rotation est alors gouverné par la possibilité d'un recouvrement des lobes terminaux de même signe, compatible avec une interaction liante. La figure II montre immédiatement que, par rapport au plan médiateur de la nouvelle liaison σ, si la plus haute orbitale moléculaire occupée est symétrique, la réaction sera disrotatoire, et si elle est antisymétrique, la réaction sera conrotatoire.

FIGURE II

Une réaction thermique sera conrotatoire pour les systèmes à 4q électrons π, et disrotatoire pour les systèmes à 4q+2 électrons π, et inversement une réaction photochimique sera disrotatoire pour les systèmes à 4q électrons π et conrotatoire pour les systèmes à 4q+2 électrons π.

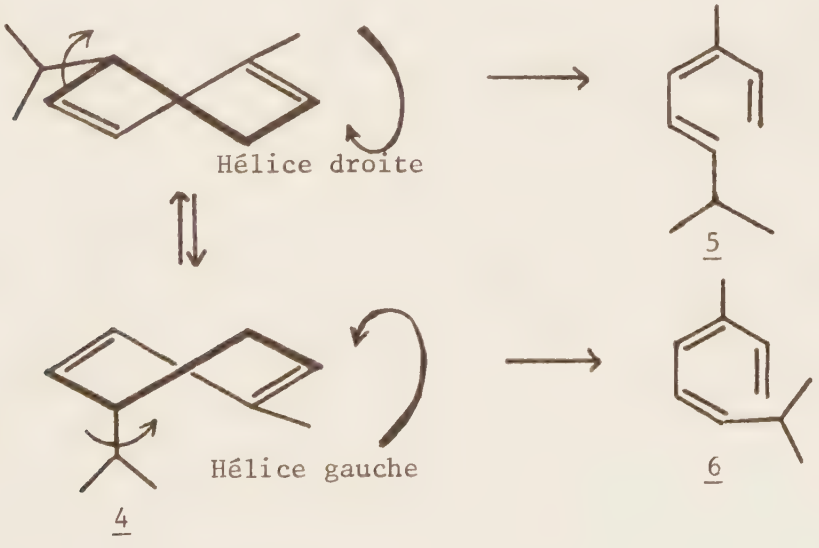
L'application des règles de WOODWARD-HOFFMANN suppose évidemment que la réaction photochimique a lieu à partir du premier état excité et non à partir d'un niveau vibratoire élevé de l'état fondamental. Ces règles font apparaître que les facteurs de symétrie sont en général plus importants que les facteurs de type électrostatique ou stérique. Mais si ces derniers deviennent exceptionnellement importants, comme une très forte tension de cycle par exemple, ce sont eux qui deviennent prédominants. Elles supposent par ailleurs que les réactions sont concertées et se font donc en une seule étape. En tenant compte de ces restrictions, il n'existe pas d'exemple en contradiction avec ces règles de conservation de la symétrie des orbitales.

Si la validité des règles de WOODWARD-HOFFMANN est bien établie pour l'ouverture photochimique de cyclohexadiènes-1,3 polycycliques (cf.

exemples donnés précédemment dans le tableau I), par contre la seule confirmation qui existait à notre connaissance en série monocyclique était due à FONKEN (31). Or ce travail, qui n'a été publié que sous forme de communication préliminaire, a trait à l'irradiation d'un mélange de diméthyl-1,6 hexatriènes-1,3,5 isomères,qui renfermerait 5% de *trans*-diméthyl-5,6 cyclohexadiène-1,3 à l'équilibre photostationnaire. Il est trop peu précis pour être retenu comme preuve incontestable.

La rareté des exemples provient pour une grande part de la très grande réactivité des hexatriènes-1,3,5 formés, qui subissent diverses réactions thermiques et photochimiques : en effet, ils absorbent généralement en ultraviolet dans une région proche de la région d'absorption du diène.

Un exemple, rapporté par BALDWIN et KRUEGER (6), sans fournir une preuve du mode conrotatoire d'ouverture photochimique, pose un problème auquel nous apportons un élément de réponse : des deux modes conrotatoires possibles généralement pour l'ouverture photochimique, lequel est éventuellement préféré ? Les auteurs déterminent le pourcentage d'isomères triéniques *cis-trans* 5 et *cis-cis* 6 formés, et le relient à l'équilibre conformationnel de l'α-phellandrène 4. Ils émettent l'hypothèse d'une concordance entre le sens du mouvement conrotatoire et le signe de l'hélice du diène cyclique.



5 6 4

III. REACTIONS DES HEXATRIENES-1,3,5

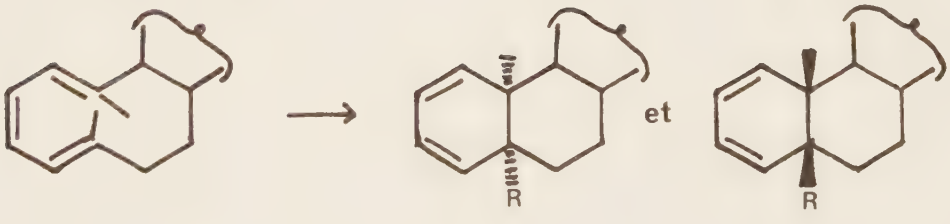
1. Réactions thermiques

Thermiquement, les hexatriènes-1,3,5 peuvent donner lieu à deux types de réactions : cyclisation selon le mode disrotatoire permis en cyclohexadiène-1,3 ou migrations sigmatropiques d'hydrogène (dont les plus courantes sont les migrations [1,7] , s'ils renferment un méthyle terminal).

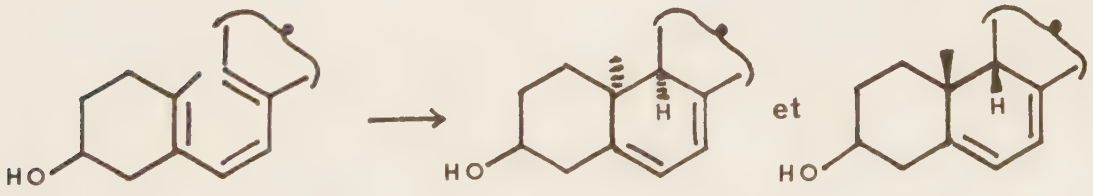
Les exemples de cyclisation disrotatoire sont assez nombreux, surtout en série polycyclique :

(12,13)

(14)



(32)



(15)

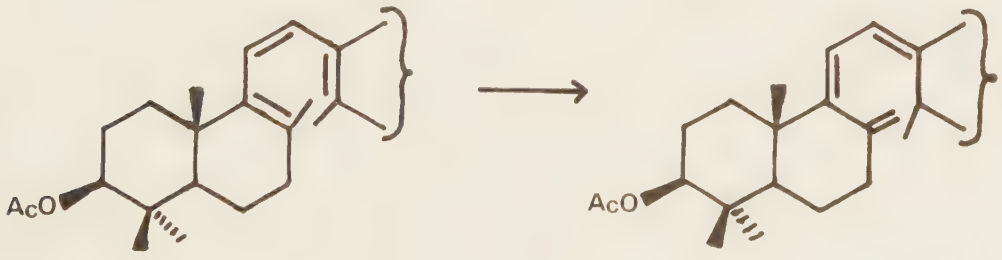
Dans ce type de composés, le triène est souvent bloqué en configuration *cis*-centrale et peut donc se recycliser aisément. Il n'en va pas de même en série monocyclique, aussi les exmples sont-ils moins nombreux, particulièrement ceux où les triènes sont substitués de telle manière que la nature disrotatoire de la cyclisation puisse être établie, et à condition que la stéréochimie du triène puisse être déterminée avec certitude. On peut retenir les exemples suivants :

(33)

(33)

L'autre type de réaction thermique, assez couramment rencontré lorsque l'hexatriène possède des substituants méthyle, est une migration sigmatropique d'hydrogène dont la stéréochimie a été également déterminée par WOODWARD et HOFFMANN : les migrations sigmatropiques [1,7] d'hydrogène, qui sont les plus fréquentes, doivent être antarafaciales lorsqu'elles sont thermiques :

(15)



(34)

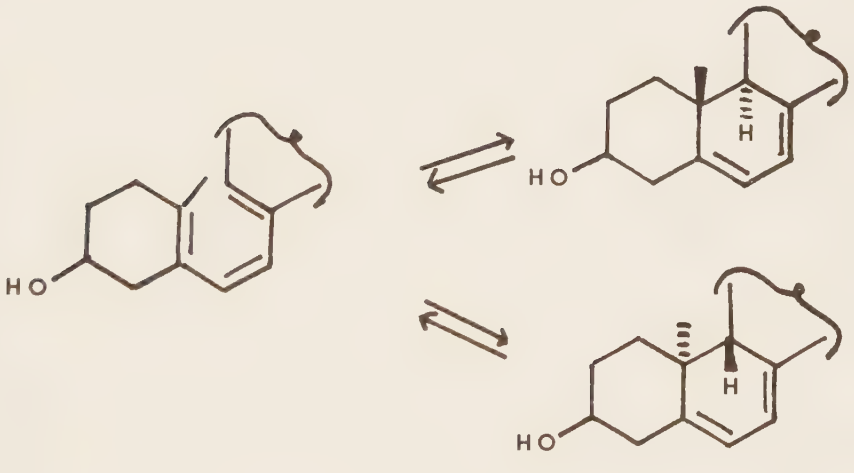
2. Réactions photochimiques

Photochimiquement, les hexatriènes-1,3,5 peuvent également donner lieu à plusieurs types de réactions :

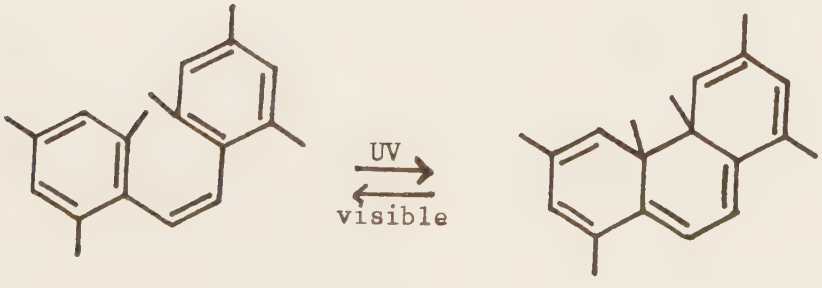
. La photocyclisation conrotatoire en cyclohexadiène-1,3 est parfois observée, elle conduit dans ce cas à un équilibre photostationnaire diène ⇄ triène. La position de ce dernier dépend de la réactivité photochimique du triène, et surtout du domaine de longueurs d'ondes d'irradiation utilisé.

(35)

(31,36)



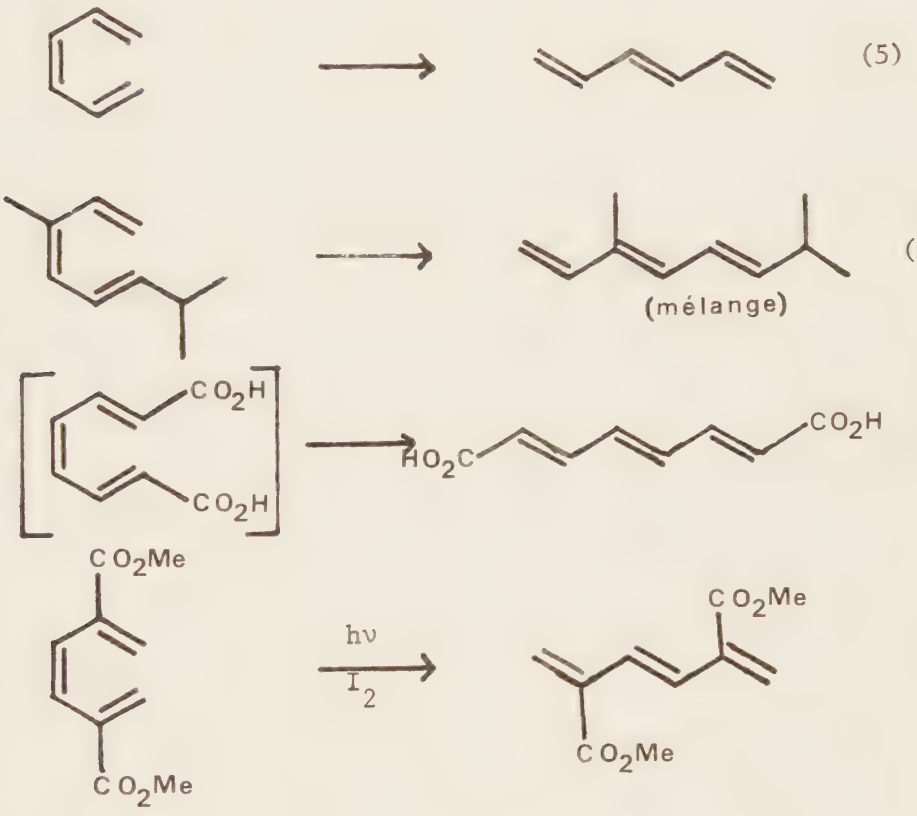
(15)

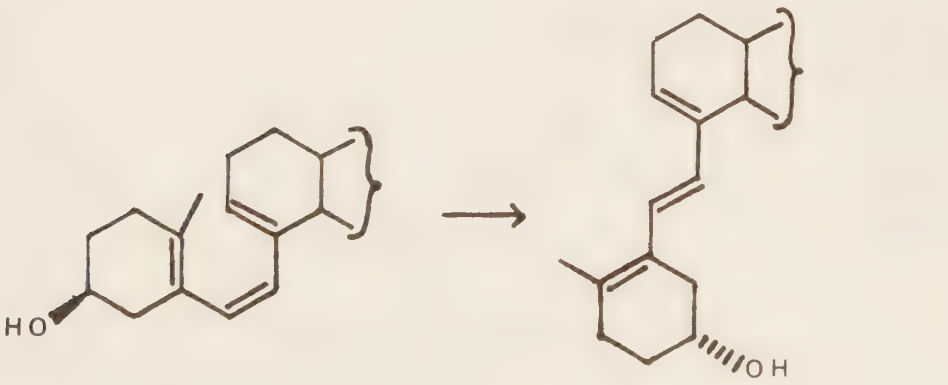


(37)

La vérification expérimentale de ces hypothèses est difficile car, à la photocyclisation conrotatoire, se superpose souvent une cyclisation thermique disrotatoire.

- La réaction photochimique la plus couramment observée chez les hexatriènes-1,3,5 est l'isomérisation *cis-trans* éthylénique, autour de la double liaison centrale et éventuellement autour des doubles liaisons terminales:



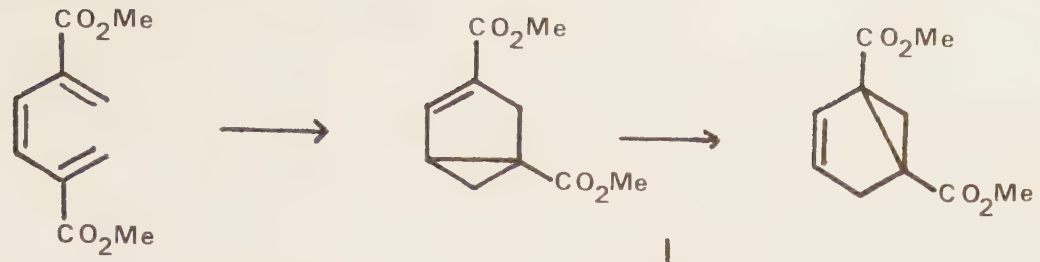


Cette isomérisation conduit souvent à des mélanges de triènes formant un équilibre photostationnaire. Par irradiation en présence de traces d'iode du mélange de triènes, il semble que l'on obtienne généralement l'hexatriène le plus stable thermiquement (10,45).

- L'un des autres modes de réaction fréquemment observé chez ces hexatriènes est une photocyclisation croisée en dérivé bicyclo [3.1.0] hexénique (tableau III). Ce type de cycloaddition qui peut, selon WOODWARD et HOFFMANN, être soit ($4\pi a + 2\pi s$) soit ($4\pi s + 2\pi a$) sera discuté de manière plus détaillée dans le chapitre II.

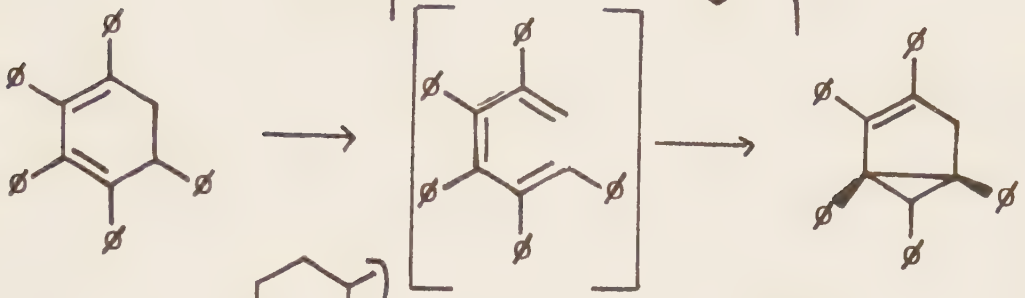
Ces quelques exemples montrent la très grande diversité des réactions photochimiques rencontrées chez les cyclohexadiènes-1,3 et chez les hexatriènes-1,3,5 ; ces derniers pouvant subir en outre de nombreuses réactions thermiques.

Nous nous sommes proposé d'apporter des éléments de réponse aux problèmes soulevés et pour ce faire nous avons synthétisé des dérivés du diphényl-1,4 cyclohexadiène-1,3 (43) et nous avons étudié leurs réactions photochimiques (nature et stéréospécificité),ainsi que le comportement thermique et photochimique des hexatriènes-1,3,5 correspondants (44,46).

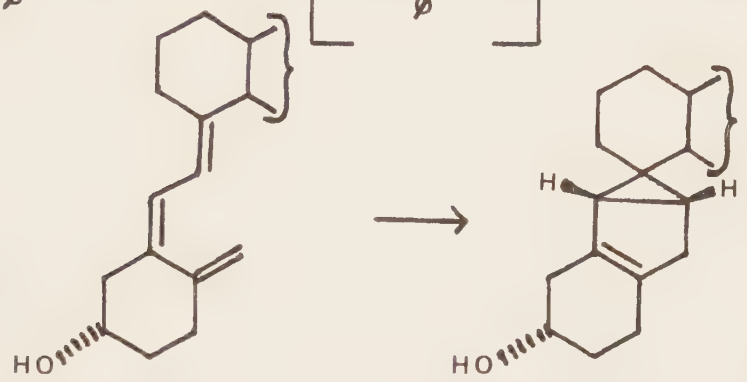


(10,38)

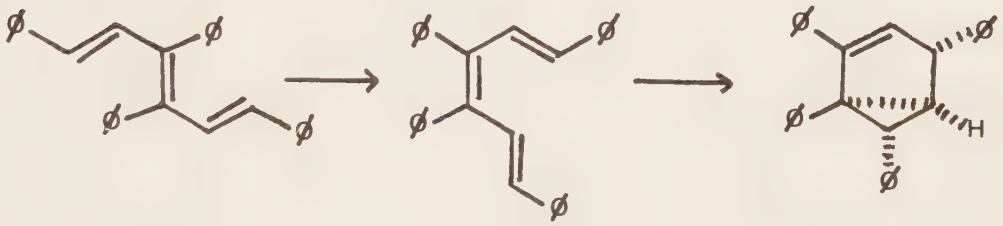
(39)



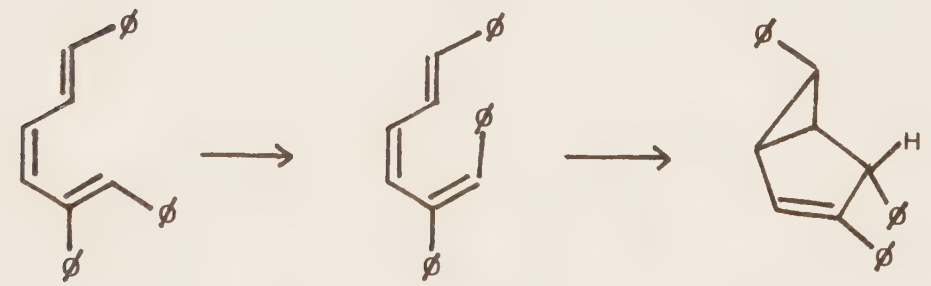
(40)

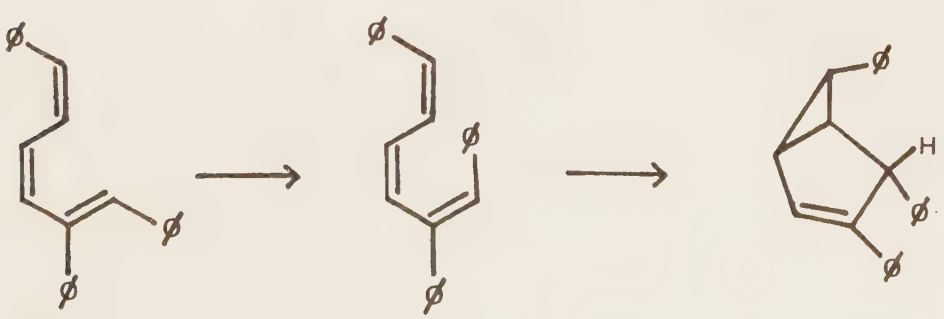


(40 bis)



(41)





(42)

TABLEAU III : Transformation hexatriène → bicyclo [3.1.0] hexène

CHAPITRE I

REACTIONS PHOTOCHIMIQUES DE DERIVES DU DIPHENYL-1,4 CYCLOHEXADIENE-1,3.

NATURE ET CONFIGURATION DES PRODUITS PRIMAIRES.

La diversité des réactions d'isomérisation photochimique du squelette cyclohexadiénique-1,3 fait qu'elles échappent en grande partie à toute prévision : chaque molécule cyclohexadiénique représente en effet un cas particulier, et de nombreux facteurs doivent intervenir, dont l'importance relative n'est pas parfaitement évaluée : nature et disposition relative des substituants, géométrie du cycle, type d'état électronique excité formé, d'où une grande variété de situations dont on n'est pas à même actuellement de tirer des lois générales.

Par contre, les règles de conservation de symétrie des orbitales, formulées notamment par WOODWARD et HOFFMANN (30), permettent de prévoir avec une meilleure certitude le cours stéréochimique du processus primaire, particulièrement dans le cas des deux réactions le plus couramment observées : soit l'ouverture photochimique conrotatoire en hexatriène, soit la photocyclisation disrotatoire en dérivé bicyclo [2.2.0] hexénique.

En ce qui concerne le premier type de réaction, il n'existait pas de confirmation expérimentale de ces prévisions stéréochimiques en série cyclohexadiénique monocyclique. Il était également intéressant de déterminer lequel des deux types de réactions permis par les règles de conservation de symétrie des orbitales serait favorisé du point de vue énergétique, autrement dit, quel serait le chemin de réaction privilégié.

Un premier groupe de composés modèles ont été synthétisés : ils comportent un motif diphényl-1,4 cyclohexadiène-1,3 avec des substituants variés en position 5 et 6, de configuration *cis* et *trans*. Une réaction d'ouverture de cycle était prévue et la détermination de configuration des triènes obtenus devait permettre une vérification expérimentale des règles de WOODWARD-HOFFMANN. Nos résultats confirment d'une façon éclatante la validité des prévisions de ces auteurs.

Chez le deuxième groupe de molécules, comportant le même squelette diphényl-1,4 cyclohexadiénique-1,3, nous avions envisagé de favoriser la cyclisation disrotatoire en dérivé bicyclo [2.2.0] hexénique par la jonction *cis* sur les carbones 5 et 6 d'un cycle court. Pour des raisons que nous examinerons, aucune cyclisation de ce type n'a été observée, mais des réactions photochimiques différentes mettant en jeu un état excité triplet.

I. REACTIONS DE PHOTOISOMERISATION AVEC OUVERTURE DU CYCLE.

DERIVES DISUBSTITUES EN 5,6 DU DIPHENYL-1,4 CYCLOHEXADIENE-1,3.

Lorsque nous avons entrepris ce travail il n'existait pas de confirmation de la validité des prévisions concernant la stéréochimie de l'ouverture du cycle, dans le cas de dérivés cyclohexadiéniques monocycliques. L'étude de ces composés devait permettre d'en apporter. Nous nous sommes également intéressés à l'influence de l'encombrement des substituants en 5,6 sur le cycle, ainsi qu'à leur configuration relative *cis* ou *trans* (dérivés diméthylés et diméthoxycarbonylés). Cette influence doit se traduire par des variations sensibles de la vitesse de photolyse, que nous avons effectivement observées. La modification de la répartition électronique dans le système diphénylbutadiène par introduction d'un groupement en *para* de l'un des phényles peut également apporter des variations du même genre.

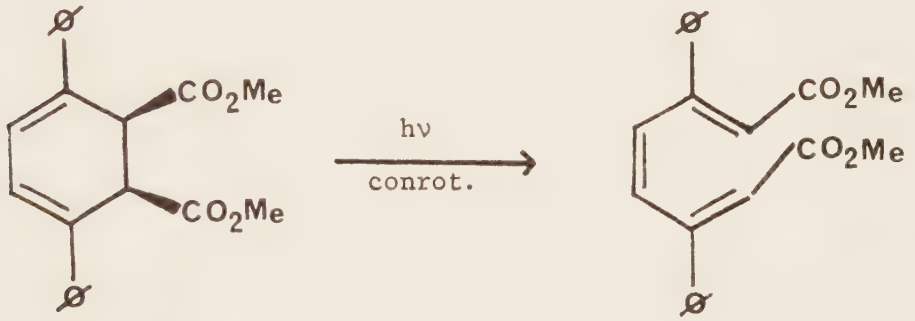
L'évaluation de ces différentes contributions a été obtenue par la mesure des rendements quantiques initiaux de disparition des molécules cyclohexadiéniques soumises à l'irradiation.

A. Influence de la nature et de la stéréochimie des substituants en 5,6 sur la photoisomérisation.

1. Cas des diphényl-3,6 cyclohexadiène-3,5 *cis* et *trans* dicarboxylates-1,2 de méthyle

Dérivé cis disubstitué

Il nous a été possible d'identifier le produit primaire d'ouverture photochimique, dans le cas du diester de stéréochimie *cis* 1 et d'en déterminer la stéréochimie.



1 2

Ce diester est irradié en solution éthérée $2{,}8.10^{-3}$ M préalablement désoxygénée par barbotage d'azote, à l'aide d'un arc à vapeur de mercure haute pression dont on filtre les longueurs d'ondes inférieures à 330 nm. En suivant la réaction par spectrophotométrie dans l'UV, on voit disparaître le diène initial ($\lambda_{max}^{éther}$ = 335 nm), au profit d'un nouveau composé qui absorbe vers 270 nm, et l'irradiation est arrêtée avant la disparition totale du diène, afin d'éviter les réactions d'isomérisation du produit primaire 2 (cf.chapitre II) Le mélange contient encore environ 30% de diène, alors qu'il s'est formé 70%

d'un triène dissymétrique, à jonction centrale *cis*. Il ne peut s'agir que du produit primaire de photolyse, ce qui nous a permis de confirmer pour la première fois la validité des règles de WOODWARD-HOFFMANN (30) en série cyclohexadiénique monocyclique, à savoir le passage par voie photochimique d'un cyclohexadiène-1,3 *cis* disubstitué en 5,6 à un hexatriène *cis, cis, trans* selon un processus conrotatoire. Ce triène n'a pu être isolé à l'état pur car il se recyclise rapidement à température ordinaire comme nous le verrons dans le chapitre suivant, mais nous apportons les arguments suivants pour confirmer sa structure :

. Irradié en présence de traces d'iode, il s'isomérise en triène à double liaison centrale *trans*, dont la stéréochimie *cis, trans, cis* a été établie.

. Son spectre de RMN est en accord avec la structure proposée, en particulier quant à sa dissymétrie : (spectre en δ ppm, CCl_4), 3 H ester à 3,33 (singulet) ; 3 H ester à 3,67 (singulet) ; 2 H éthyléniques terminaux vers 5,70 et 5,85 (multiplets) ; 2 H éthyléniques centraux vers 6,73 et 6,99 (multiplets) ; 10 H aromatiques entre 7 et 7,5 avec un singulet prédominant à 7,12. La constante de couplage des hydrogènes éthyléniques centraux ne peut être déduite du spectre à cause de sa complexité, mais la connaissance des spectres des trois triènes à jonction centrale *trans* permet une attribution non équivoque.

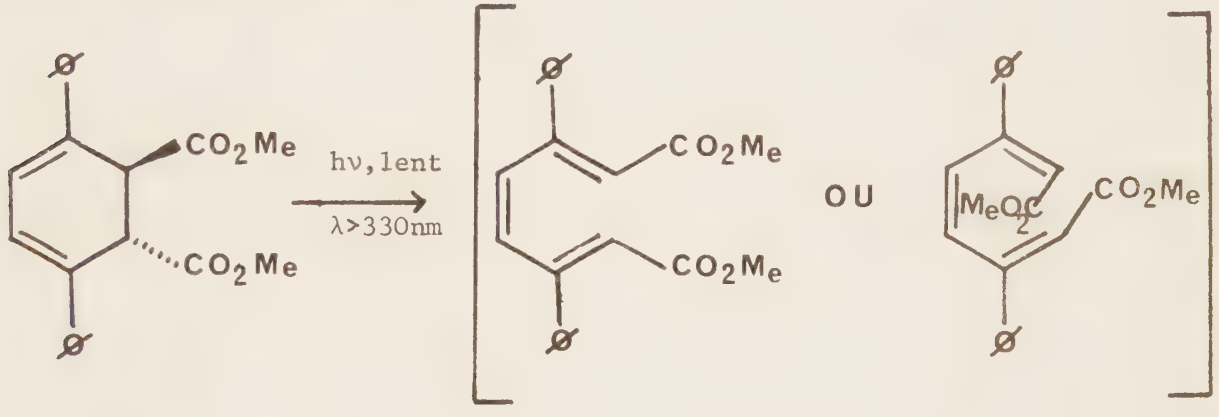
. La cyclisation thermique du triène 2 constitue un argument en faveur de la structure proposée puisqu'elle conduit au diester cyclohexadiénique *trans* disubstitué 3a, selon un processus disrotatoire permis thermiquement (chapitre II).

Dérivé trans disubstitué

La disparition photochimique du diester diphénylé *trans*-disubstitué 3a, dans les mêmes conditions d'irradiation que son isomère *cis* 1 est environ cinq fois plus lente. Ce résultat, qui est confirmé par l'étude des rendements quantiques initiaux de disparition de ces composés (0,01 pour le *trans* et 0,08 pour le *cis*), peut être interprété en considérant la conformation privilégiée de ces deux diesters *cis* 1 et *trans* 3a : le dérivé *cis* 1 existe en conformation

pseudo-axiale,équatoriale, alors que le *trans* 3a peut être soit pseudo-diaxial, soit pseudo-diéquatorial. Nous avons montré (chapitre III) que le dialcool *trans* correspondant existe uniquement sous la conformation pseudo-diaxiale, il en est donc certainement de même pour le diester 3a chez lequel la répulsion mutuelle de deux groupements méthoxycarbonyle en diéquatorial ne peut être compensée par formation de liaison hydrogène intramoléculaire comme ce serait le cas chez le dialcool correspondant.

Le produit primaire se forme plus lentement, probablement à cause de la moindre interaction des substituants en *trans* (*a*,*a*) qu'en *cis* (*a*,*e*), et il s'isomérise rapidement, au fur et à mesure de sa formation, ce qui interdit son identification.



3a

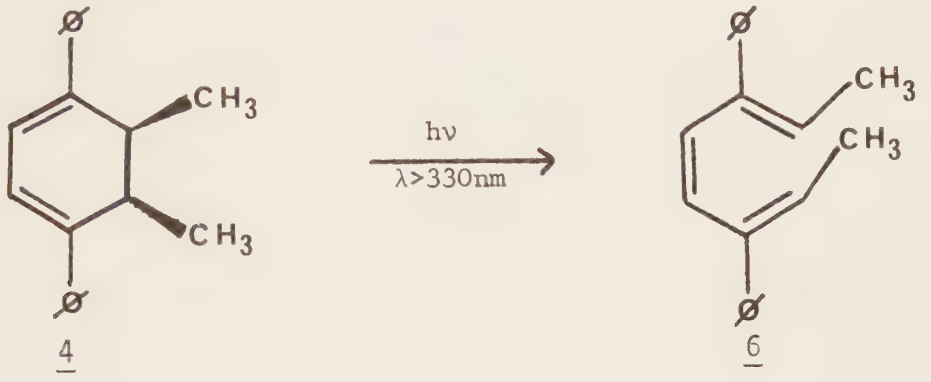
Le remplacement des deux fonctions méthoxycarbonyle du diène 3a par des fonctions éthoxycarbonyle n'entraîne pas de modifications appréciables de la vitesse de photolyse.

Les différences de comportement observées entre les diesters *cis* 1 et *trans* 3a nous permettent de conclure que l'efficacité, donc la cinétique de la réaction photochimique d'ouverture de cycle, est essentiellement déterminée par la géométrie de l'état fondamental.

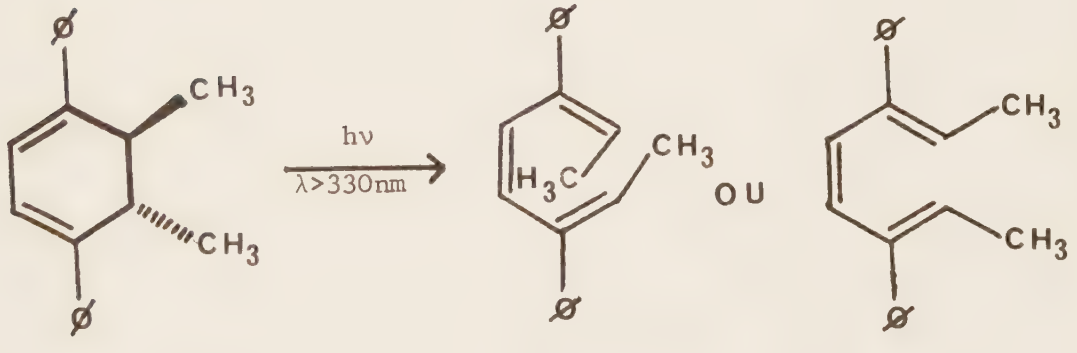
2. Cas des *cis* et *trans*-diméthyl-5,6 diphényl-1,4 cyclohexadiènes-1,3

Le remplacement des groupes méthoxycarbonyle par des groupes méthyle plus volumineux nous a permis d'accéder aux produits primaires, aussi bien à partir du dérivé *cis* que du dérivé *trans*. En effet, la répulsion

entre les méthyles étant plus forte qu'entre les méthoxycarbonyles, on doit observer une accélération de la vitesse de photolyse chez ces composés diméthylés. En outre, un nouveau problème se posait en ce qui concerne le sens de l'ouverture conrotatoire du composé *trans* : ou bien les deux mouvements sont possibles et l'on s'attend à obtenir un mélange des deux triènes 7 et 8 ou bien l'un des mouvements est favorisé, et il est important de déterminer lequel. Nous avons montré que c'est celui qui conduit au triène *tout-cis* 7 qui est préféré.



4 6



5 7 8

Ces deux diènes 4 et 5 qui absorbent respectivement en UV à 326 et 345 nm sont irradiés en solution éthérée ($7{,}5.10^{-3}$ M) préalablement désoxygénée par barbotage d'azote, à - 30°C, à l'aide d'un arc à vapeur de mercure haute pression (filtre en verre ordinaire). Après disparition complète des diènes (disparition de la fluorescence de la solution), le solvant est évaporé à basse température et les spectres de RMN des produits primaires sont

enregistrés à froid, afin d'éviter l'isomérisation thermique qui est rapide à température ordinaire (cf. chapitre II). L'analyse de ces spectres permet de déterminer la stéréochimie des produits primaires :

Composé 6 : (spectre en δ ppm, $CDCl_3$, - 15°C) : 1 CH_3 à 1,47 (doublet J=7 Hz) ; 1 CH_3 faiblement couplé avec un proton central à 1,74 (doublet de doublet J=7 Hz) ; 2 H éthyléniques terminaux non équivalents à 5,72 (quintuplet dû à des coïncidences, J=7 Hz) ; 2 H éthyléniques centraux à 6,25 (singulet élargi par couplage de l'un d'eux avec un méthyle) ; 10 H aromatiques entre 6,8 et 7,5 (multiplet avec pic prédominant semblant correspondre à 5 H à 7,08).

Ce spectre montre sans ambiguïté qu'il s'agit d'un composé dissymétrique, possédant donc la structure *trans, cis, cis* 6, qui correspond à une ouverture photochimique conrotatoire du diène *cis* 4.

Composé 7 : (spectre en δ ppm, $CDCl_3$, - 40°C) : 2 CH_3 équivalents à 1,72 (doublet J=7 Hz) ; 2 H éthyléniques terminaux équivalents couplés avec un méthyle à 5,60 (quadruplet J=7 Hz) ; 2 H éthyléniques centraux équivalents à 6,51 (singulet) ; 10 H aromatiques à 7,06 (singulet).

Il s'agit donc bien d'un composé symétrique unique, et des deux structures possibles pour ce produit primaire, correspondant aux deux modes conrotatoires permis, nous sommes amenés à ne retenir que la structure *tout-cis* 7 qui est la seule compatible avec la facilité de la migration sigmatropique [1,7] d'hydrogène observée chez ce triène (chapitre II). Cette analyse suppose que nous avons bien affaire au produit primaire et non pas au composé résultant de la photoisomérisation rapide d'un isomère *trans, cis, trans,* chez lequel les deux interactions phényle-méthyle en *cis* seraient fortes. Les arguments suivants montrent qu'il en est bien ainsi :

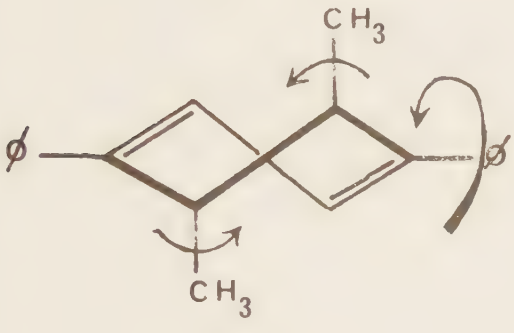
- C'est ce composé (7) qui se forme au début de l'irradiation du diène (par RMN on observe uniquement la présence de ces deux produits) ;

- ce triène qui a un maximum d'absorption UV à 248 nm, n'est pas touché directement par la lumière ultraviolette dont les radiations de longueurs d'ondes inférieures à 330 nm sont filtrées (donc dans les conditions d'irradiation du diène) ;

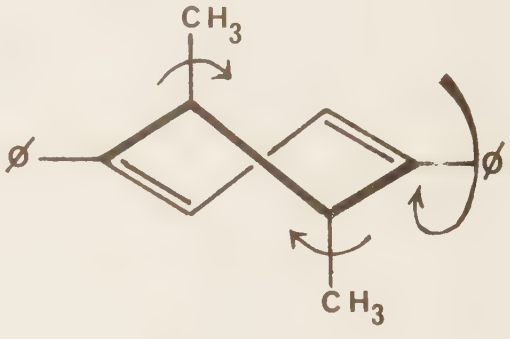
- à supposer que l'excitation soit possible par transfert d'énergie, un motif *cis*-β-méthylstyrène n'est pas particulièrement instable photochimiquement puisqu'on l'observe chez le triène dissymétrique 6;

- enfin, une isomérisation thermique ne pourrait être que très lente à la température de - 30°C.

Il existe donc un mouvement conrotatoire privilégié lié à la géométrie du diène initial. Cette préférence pourrait provenir d'une correspondance entre le sens de la rotation des deux méthyles lors de l'ouverture et l'hélicité du diène. On sait en effet que le squelette cyclohexadiénique-1,3 qui n'est pas plan présente une hélicité dont le sens peut être déduit du signe de l'effet COTTON (47).



Hélice gauche

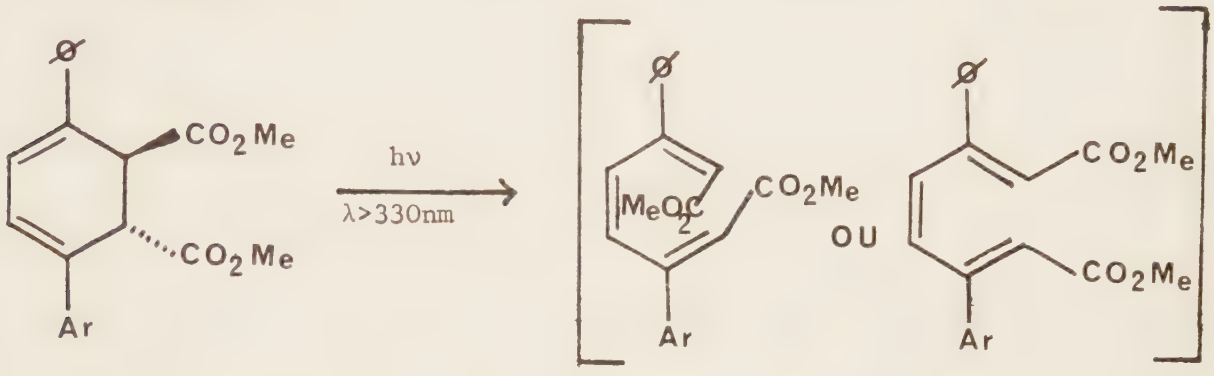


Hélice droite

Cette hypothèse émise par BALDWIN et KRUEGER (6) dans le cas de l' α-phellandrène, repose ici sur l'existence d'une conformation privilégiée, avec les deux groupements méthyle en position pseudo-diaxiale.Cette préférence pour la conformation pseudo-diaxiale a été vérifiée d'une part dans le cas du dialcool *trans* correspondant (cf. chapitre III), et d'autre part par la mesure des rendements quantiques initiaux de disparition photochimique de ces composés : le diène *trans* diméthylé s'ouvre plus lentement que son isomère *cis* chez lequel l'un des méthyles est pseudo-axial et l'autre pseudo-équatorial.

B. Influence de la substitution en *para* d'un des groupements phényle.

Ayant observé que l'encombrement et la stéréochimie des substituants en 5,6 sur le cycle, c'est-à-dire les facteurs d'ordre géométrique ont une influence considérable sur la photoisomérisation, notamment sur la vitesse de photolyse, nous nous sommes demandés si la modification de la structure électronique du système cyclohexadiénique intervenait également. Nous avons donc substitué en *para* par un groupement méthyle ou chlore l'un des phényles du diester *trans* 3a.



3

b) Ar = *p*-$CH_3C_6H_4$

c) Ar = *p*-ClC_6H_4

Nous avons constaté qu'il y a dans les deux cas une augmentation de la vitesse de photolyse, confirmée par la mesure des rendements quantiques, mais cette augmentation n'est pas suffisante pour permettre l'identification des produits primaires, ni dans le cas du dérivé *para*-chloré, ni dans le cas du *para*-méthylé : ces produits primaires s'isomérisent également au fur et à mesure de leur formation en hexatriènes à double liaison centrale *trans*.

C. Mesure des rendements quantiques.

Une confirmation des différents effets envisagés ci-dessus a été cherchée dans la mesure de l'efficacité des photons dans les réactions de photoisomérisation des cyclohexadiènes précédemment étudiés. En effet, les vitesses de photolyse ne sont caractéristiques des réactivités qu'en première

approximation et il est nécessaire d'accéder aux valeurs de rendements quantiques pour que les comparaisons soient vraiment significatives.

Les rendements quantiques initiaux de disparition de ces diènes ont été déterminés par photolyse de ces composés en solution désoxygénée par barbotage d'azote, dans l'éthanol, à l'aide d'un monochromateur muni d'un arc à vapeur de mercure haute pression, en utilisant la méthode de HATCHARD et PARKER (48). Il est possible de suivre les cinétiques de disparition des diènes par spectrophotométrie dans l'UV, et nous avons obtenu les valeurs suivantes de rendements quantiques (la précision est d'environ 10%) :

Diène	1	3a	3b	3c	4	5
Rendement quantique	0,08	0,01	0,022	0,024	0,12	0,05

Ces rendements quantiques confirment bien les phénomènes observés à l'échelle préparative :

. Dans le cas des diesters, si l'on observe en série *trans* une augmentation du rendement quantique initial de disparition pour les composés 3b et 3c par rapport au dérivé non substitué *trans* 3a, les valeurs trouvées sont nettement inférieures à la valeur déterminée pour le diester *cis* 1, qui s'ouvre beaucoup plus rapidement.

. Si l'on compare les rendements quantiques de disparition des composés diméthylés *cis* 4 et *trans* 5 à ceux des diesters *cis* 1 et *trans* 3a, on observe qu'ils sont plus élevés, ce qui est effectivement en accord avec le fait qu'un groupement méthyle est plus volumineux qu'un groupement méthoxycarbonyle et facilite donc l'ouverture.

. On observe également que le rendement quantique de disparition du diène, dans une même série, est plus élevé dans le cas du dérivé *cis* disubstitué (1 ou 4) que dans celui du dérivé *trans* disubstitué (3a ou 5). Ceci confirme notre hypothèse relative à la prédominance d'une conformation pseudo-diaxiale pour ces molécules en série *trans*.

II. REACTIONS PHOTOCHIMIQUES LIEES A LA PRESENCE D'UN CYCLE COURT SUR LE SQUELETTE CYCLOHEXADIENIQUE-1,3.

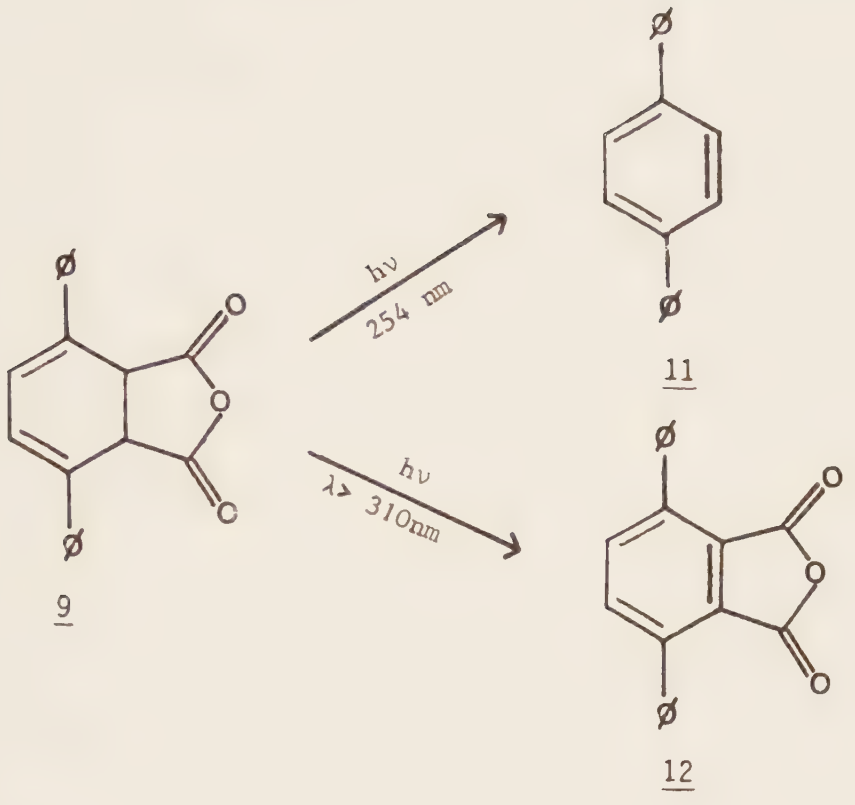
Par comparaison avec les molécules précédemment étudiées, l'anhydride 9 ou l'éther-oxyde 10 devaient favoriser une réaction de cyclisation conduisant à des espèces cyclobuténiques. La présence de ces cycles courts doit en effet forcer la molécule à adopter une conformation de type semi-bateau dans laquelle les deux sommets 1,4 sont assez proches pour former une nouvelle liaison. Nous n'avons pas observé cette réaction, mais des réactions de photoisomérisation ou de photooxygénation, qui proviennent très probablement d'un état excité triplet, et des réactions de photoaromatisation. Cette hypothèse a été vérifiée en soumettant ces composés à la photolyse à éclairs.

1. Anhydride de l'acide diphényl-3,6 cyclohexadiène-3,5 *cis*-dicarboxylique-1,2 (9)

Nous avons observé que la transformation photochimique de cet anhydride dépend essentiellement des longueurs d'ondes utilisées pour l'irradiation.

L'irradiation à 254 nm d'une solution éthérée d'anhydride 10^{-3} M environ, désoxygénée par barbotage d'azote, conduit au *para*-terphényle 11, ce qui correspond au départ du cycle anhydride. Ce résultat a été obtenu dans des conditions différentes par PRINZBACH et Coll. (49), sur le même composé, ainsi que sur une série d'anhydrides analogues (19,50).

Par contre, lorsque l'on élimine les radiations de longueurs d'ondes inférieures à 310 nm, en filtrant par du "Pyrex", on observe seulement une déshydrogénation conduisant à l'anhydride aromatique 12 qui a été identifié par comparaison avec un échantillon préparé par une autre méthode de synthèse. Le rendement quantique de disparition de l'anhydride, dans ces conditions, est très faible, et n'a pu être déterminé avec précision ; il est toutefois nettement inférieur à 10^{-3}.



9 11 12

Nous n'observons donc pas de formation de bicyclo [2.2.0] hexène, alors que l'anhydride non substitué donne essentiellement ce type de photoisomérisation (17). Il apparaît donc que la présence de deux phényles sur les sommets 1,4 du cyclohexadiène-1,3 défavorise fortement ce processus de photoisomérisation. Il reste à déterminer comment cette influence se manifeste, plusieurs types de phénomènes pouvant en effet intervenir, dont nous ne savons lequel serait prédominant :

. Les phényles peuvent provoquer une modification de géométrie de la molécule à l'état excité.

. Ils peuvent également, par leur encombrement, rendre plus difficile la formation d'une liaison entre les sommets 1 et 4.

. Il est également possible que les différences observées par rapport à l'anhydride non substitué proviennent d'un passage plus facile à l'état excité triplet dans le cas du composé substitué.

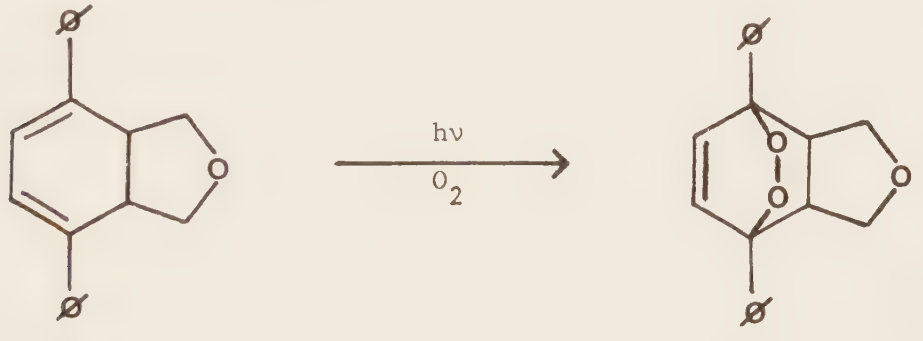
2. Diphényl-4,7 tétrahydro-1,3,3a,7a isobenzofuranne (10)

Le comportement photochimique de cet éther-oxyde 10 est sensiblement différent de celui des autres composés étudiés: on observe uniquement des réactions caractéristiques de la formation facile d'état excité triplet de ce diène, sans qu'il soit nécessaire d'utiliser de sensibilisateur, ces réactions étant la photooxygénation en présence d'oxygène, et la photodimérisation en solution dégazée.

a) Photooxygénation

Conditions de la réaction

L'irradiation de l'éther oxyde 10 en solution benzénique $3{,}6.10^{-3}$M, sous barbotage d'oxygène, avec un arc à vapeur de mercure haute pression dont on filtre les longueurs d'ondes inférieures à 310 nm, conduit, avec un bon rendement, à l'endoperoxyde 13.



10 13

Cette réaction est observée même si l'oxygène n'est présent qu'à l'état de traces (irradiation sous barbotage d'azote). L'endoperoxyde 13 peut également s'obtenir en utilisant un sensibilisateur tel l'éosine, en irradiant dans ce cas avec une source émettant dans le visible. La vitesse de disparition du diène 10 a été mesurée : on trouve une loi de variation correspondant à une cinétique du premier ordre par rapport à la concentration en diène. C'est donc une réaction faisant intervenir l'oxygène excité singulet produit par transfert du diène excité triplet

vers l'oxygène fondamental triplet (51). Ce type de réaction est relativement courant dans le cas des hydrocarbures aromatiques polycycliques, mais on connaît peu de dienes pouvant jouer à leur profit le rôle de sensibilisateur de photooxygénation

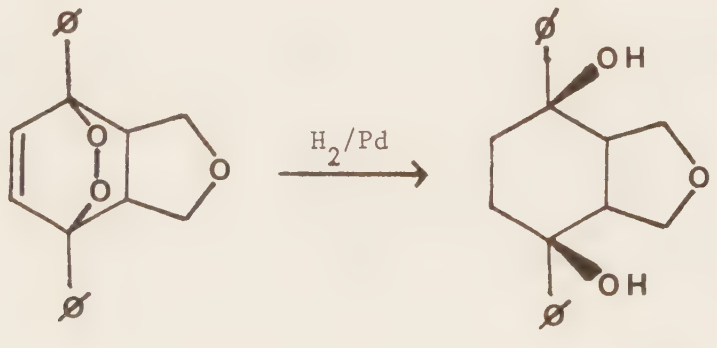
Structure du photooxyde

Il est bien établi (52) que l'addition d'oxygène sur un diène conjugué cyclique donne comme produit primaire un peroxyde transannulaire ou endoperoxyde lorsque la réaction est effectivement provoquée par la lumière, et les types de réarrangements possibles pour cette classe de composés sont bien connus.

La structure endoperoxydique de ce composé a été établie de la manière suivante :

. Réduction par hydrogénation catalytique conduisant à un diol-*cis*.
. Isomérisation thermique en bis-époxyde dont la configuration a été établie.

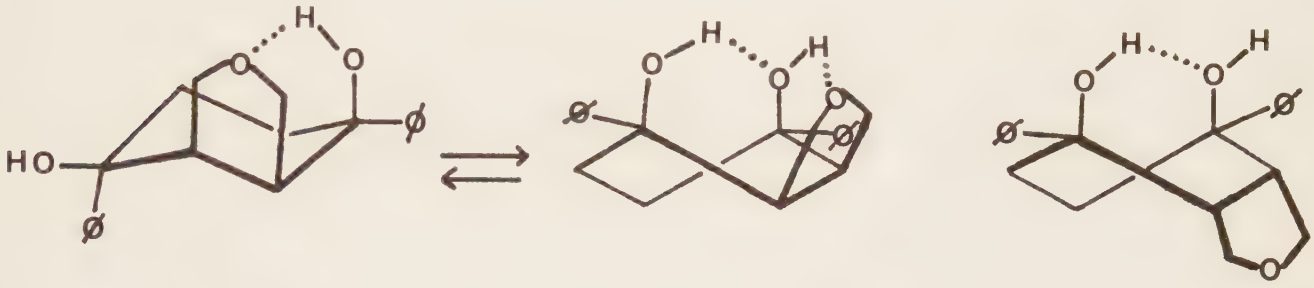
Hydrogénation catalytique en diol saturé (14)



13 14

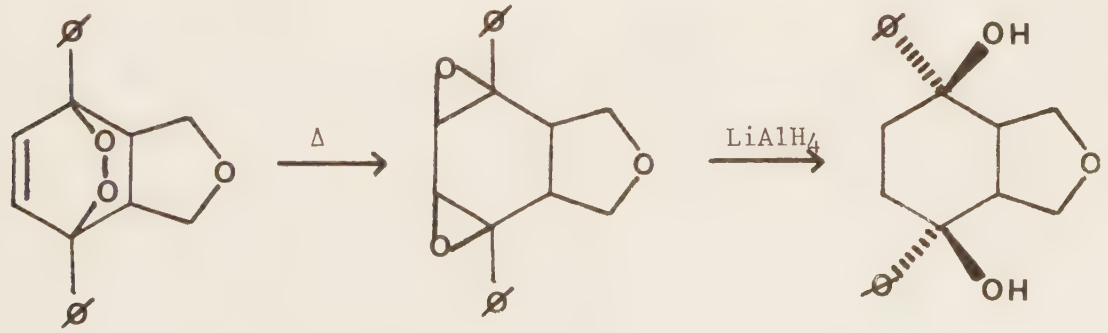
Dans une structure telle que celle du photooxyde 13, le pont endoperoxydique ne peut être que *cis*. L'hydrogénation catalytique ne modifiant pas la stéréochimie des liaisons C-O (ouverture entre les deux atomes d'oxygène), le diol obtenu ne peut donc être que *cis*. Par spectrométrie d'absorption infrarouge on observe (en solution diluée 10^{-3} M dans CCl_4)

la présence de trois bandes dans la région de vibration de valence de l'hydroxyle, à 3590, 3505 (épaulement) et à 3450 cm^{-1}. La bande à 3590 cm^{-1} correspond à l'hydroxyle tertiaire libre, et celle à 3450 cm^{-1} très probablement à une liaison de type OH ... O entre les deux hydroxyles dans une conformation de type croisé (53). Une conformation de type chaise est, en effet, moins favorable car dans ce cas l'un des phényles est axial. La bande à 3505 cm^{-1} peut provenir d'une liaison OH ... Oxygène hétérocyclique soit dans une conformation croisée, soit dans une conformation de type chaise, à condition que les hydroxyles et l'hétérocycle soient en *cis*.



Isomérisation thermique en bis-époxyde (15)

Nous avons établi que le réarrangement thermique de l'endoperoxyde 13 conduit à un composé de type bis-époxyde dont la structure *cis* a pu être mise en évidence par une méthode de réduction stéréospécifique.

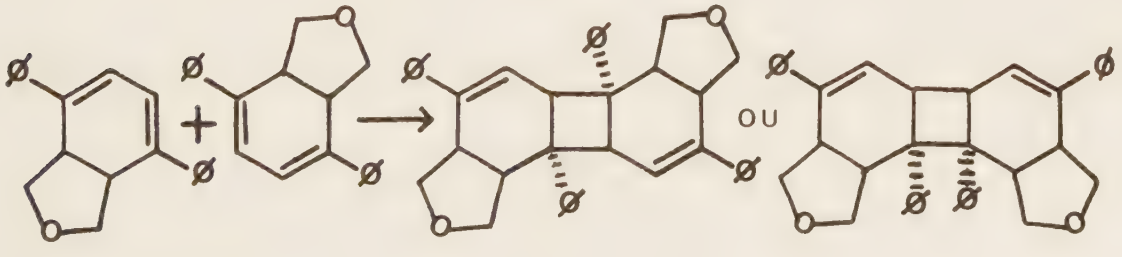


13 15 14

Par chauffage sous vide de l'endoperoxyde 13, à 170°C pendant trois heures, on obtient un nouveau composé, 15 , isomère du précédent, qui ne contient ni hydroxyle ni carbonyle, et qui conduit, par réduction à l'aluminohydrure de lithium, à un diol de même structure que celui précédemment obtenu. On sait (54) que l'aluminohydrure de lithium attaque de préférence le carbone le moins substitué d'un cycle époxyde dissymétrique. Il ne modifie donc pas dans le cas présent la configuration initiale des liaisons C-O placées du côté du phényle. Connaissant la configuration *cis* des deux hydroxyles dans le diol 14, on peut remonter au bis-époxyde 15 qui doit être également *cis*.

b) Photodimérisation

Si l'on irradie une solution éthérée $3{,}6.10^{-3}$ M d'éther-oxyde 10 avec un arc à vapeur de mercure haute pression (filtre en "Pyrex"), après l'avoir dégazée sous 10^{-2} mm de mercure, on n'obtient pratiquement plus de photooxyde. Il se forme au cours de la réaction un composé insoluble dans l'éther, qui a une masse moléculaire de 548, c'est-à-dire double de celle de l'éther-oxyde 10. Le spectre de masse de ce composé présente un pic intense à 274, correspondant au monomère, tous les autres pics intenses se situant à des masses inférieures à 274. L'insolubilité de ce dimère ne nous a pas permis d'en déterminer la structure exacte, ni de savoir s'il est unique : son spectre de RMN est difficile à interpréter, mais il est compatible avec les deux structures dimères proposées :



10

III. ETUDE DES ETATS EXCITES PAR PHOTOLYSE A ECLAIRS

ZIMMERMAN et Coll. (55) ont émis une hypothèse selon laquelle dans le cas d'une molécule rigide la réaction photochimique peut se faire à partir d'un état excité singulet ou triplet, alors que pour une molécule flexible elle se fait uniquement à partir du singulet excité, car le triplet se désactive rapidement. Nous avons tenté, principalement par photolyse à éclairs, d'obtenir des renseignements sur les états excités à partir desquels ont lieu les réactions photochimiques observées chez les composés précédemment étudiés.

1. Ether-oxyde 10

L'étude, par photolyse à éclairs, de ce composé, en solution dans la paraffine, permet d'observer trois zones d'absorption vers 3800, 7500 et 11500 Å, qu'on peut attribuer à des transitions du premier niveau triplet T_1 vers les niveaux d'énergie T_n supérieurs. La durée de vie à demi-amplitude de T_1 est de l'ordre de la seconde, quelle que soit la région de détection (les courbes de désactivation ont la même allure). Dans l'éthylène-glycol, nous retrouvons des phénomènes comparables, mais avec une durée de vie d'environ 10 ms, donc plus courte que dans la paraffine, ce qui s'explique par la différence de viscosité des solvants. Dans ce solvant plus polaire, on observe un déplacement des zones d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes, elles se situent vers 4500, 8000 et 12300 Å.

Les résultats obtenus par cette méthode confirment donc la facilité de passage à l'état triplet de l'éther-oxyde 10 et rendent bien compte des réactions observées chez ce composé : photodimérisation et photooxygénation.

2. Dérivé *trans*-diméthylé 5

Le seul processus primaire observé pour le composé 5 (ainsi que pour son isomère *cis* 4) (et pour les diesters 1 et 3) est l'ouverture photochimique en hexatriène. S'il semble couramment admis que ces réactions

ont lieu à partir du premier état singulet excité du diène, les vérifications expérimentales de cette hypothèse sont peu nombreuses et nous nous sommes proposé de la vérifier dans le cas présent.

La présence des deux groupements phényle, conjugués avec le système diénique, a pour effet d'abaisser considérablement l'énergie de la transition $S^o \rightarrow S^1$ de ces composés, qui présentent un maximum d'absorption variant de 325 à 345 nm, avec des coefficients d'extinction supérieurs à 20000, et rend donc très délicate l'utilisation des sensibilisateurs de triplet couramment utilisés, tels la benzophénone.

Il n'est pas possible en effet d'exciter sélectivement le sensibilisateur, sans irradier directement le diène, à moins de l'utiliser en concentration très importante par rapport à ce dernier, ce qui rend alors très difficile l'identification des produits formés à partir d'états excités triplet ou singulet.

Une étude qualitative, par photolyse à éclairs, du dérivé *trans*-diméthylé 5 nous a donné les résultats suivants : dans les mêmes conditions expérimentales (énergie, zones de détection, solvants) que pour l'éther-oxyde 10 on ne détecte pas d'absorption attribuale à un triplet, mais on constate que le diène a entièrement disparu au bout de trois à quatre éclairs de photolyse. L'absence apparente d'état triplet permet de penser que les réactions photochimiques observées chez ce composé ont pour origine un état singulet excité, probablement S^1, ce qui est également confirmé par le fait que l'oxygène n'a pas d'influence sur la vitesse de photolyse de ce diène *trans* diméthylé 5.

CONCLUSION

L'étude de ces composés nous a permis de mettre en évidence la grande diversité des réactions d'isomérisation photochimique du squelette cyclohexadiénique-1,3, qui fait qu'elles échappent en grande partie à toute prévision, mais également leur très grande stéréospécificité, liée aux règles de conservation de la symétrie des orbitales formulées par WOODWARD et HOFFMANN.

Nous avons, pour la première fois à notre connaissance, confirmé la stéréospécificité conrotatoire de l'ouverture photochimique de cyclohexadiènes-1,3 monocycliques. Deux modes d'ouverture conrotatoire sont a priori possibles: nous avons montré que dans ce type de composés étudiés l'un d'entre eux est favorisé, qui est probablement relié à la configuration et à la conformation privilégiée de l'état fondamental. Ce mouvement privilégié ferait apparaître une correspondance entre le sens de la rotation lors de l'ouverture et l'hélicité du diène.

Après avoir observé que la nature et la stéréochimie des substituants sur les sommets saturés du cycle influent sur la vitesse de photolyse, nous avons montré que la structure électronique du système cyclohexadiénique intervient également.

L'importance relative de ces différents effets a été évaluée par des mesures de rendements quantiques, qui confirment les observations faites à l'échelle préparative.

L'introduction d'une jonction par cycle court entre les sommets saturés du cycle ne nous a pas permis d'observer une réaction de photocyclisation cyclobuténique, mais des réactions de photodimérisation ou de photooxygénation qui proviennent très probablement d'un état excité triplet, ainsi que des réactions de photoaromatisation.

L'étude de la nature des états excités de ces différents composés a été réalisée par des mesures qualitatives en photolyse à éclairs, et les résultats obtenus, qui confirment les hypothèses précédemment émises, permettent de penser qu'il existe une relation entre la nature de ces états excités et la rigidité de la molécule.

PARTIE EXPERIMENTALE

. Les points de fusion sont mesurés sur banc de Köfler (fusion instantanée) ;

. les spectres d'absorption UV sont enregistrés sur un spectrophotomètre LERES-SPILA ;

. les spectres d'absorption IR ont été enregistrés soit sur BECKMANN IR8 (pastilles KBr ; les bandes les plus intenses sont repérées), soit sur PERKIN ELMER 225 par Melle E. GENTRIC (Laboratoire du Professeur P. SAUMAGNE);

. les spectres de RMN ont été enregistrés soit sur VARIAN A60 ou HA100 et sont dus dans ce cas à l'obligeance de Mmes COMBRISSON et PLATZER (Laboratoire des Professeurs RIGAUDY et BASSELIER, E.S.P.C.I., Paris), soit sur JEOL C60 HL;

. les spectres de masse ont été enregistrés sur spectromètre VARIAN-MAT CH5 opérant avec une résolution moyenne de 6000 et une énergie de 70 eV au Laboratoire du Professeur GORE (Faculté des Sciences de VILLEURBANNE);

. les analyses élémentaires ont été effectuées par le service central de microanalyse du C.N.R.S.

Irradiation du diphényl-3,6 cyclohexadiène-3,5 *cis*-dicarboxylate-1,2 de méthyle (1)

100 mg de diène 1 sont dissous dans 100 cm^3 d'éther éthylique anhydre et la solution ($2,85.10^{-3}$ M), préalablement désoxygénée par passage d'un courant d'azote "U" est placé dans une fiole plate en verre ordinaire, et irradiée avec un arc à vapeur haute pression type "Hanau Q 81". L'ensemble est refroidi extérieurement par circulation d'eau froide. On observe en UV l'apparition d'une absorption vers 270 nm. L'irradiation est arrêtée après 30 mn, et le solvant est évaporé à froid. Le spectre de RMN est enregistré immédiatement et son étude montre qu'il reste environ 30% de diène n'ayant pas réagi, et qu'il s'est formé un composé nouveau (70%), le diphényl-3,6 *trans, cis, cis*-octatriène-2,4,6 dioate de méthyle(2),dont les caractéristiques en RMN sont les suivantes (δ ppm dans CCl_4) : 3 H ester à 3,33 (singulet) ; 3 H ester à 3,67 (singulet) ; 2 H éthyléniques terminaux à 5,70 et 5,85 (multiplets) ; 2 H éthyléniques centraux à 6,73 et 6,99 (multiplets) ; 10 H aromatiques autour de 7,15 (massif). Etant donné l'instabilité de ce produit, dont la cyclisation est accélérée en présence d'adsorbants, il n'a pas été possible de l'obtenir à l'état pur et d'en déterminer les constantes physiques.

Irradiation des aryl-3 phényl-6 cyclohexadiène-3,5 *trans*-dicarboxylate-1,2 de méthyle (3)

Ces composés sont irradiés dans les mêmes conditions que le diester *cis* 1. En irradiant pendant des temps variant de 10 mn à 1 heure, et en opérant comme précédemment, on ne peut observer sur les spectres de RMN la formation de triènes *tout-cis* ou *trans, cis, trans*, le produit primaire s'étant isomérisé en un mélange de triènes *trans*-centraux.

Irradiation du *cis*-diméthyl-5,6 diphényl-1,4 cyclohexadiène-1,3 (4)

100 mg de diène *cis* 4 sont dissous dans 50 cm^3 d'éther anhydre et la solution ($7,5.10^{-3}$ M), préalablement désoxygénée par passage d'un courant d'azote, est placée dans une fiole de verre et refroidie à - 30°C dans un Dewar transparent en "Pyrex", à l'aide d'un cryoplongeur. Cette solution est irradiée avec un arc à vapeur de mercure haute pression type "Philips SP 500" à rayonnement dirigé (placé à l'extérieur du Dewar), jusqu'à disparition totale de la fluorescence (20 mn environ). Le solvant est évaporé à bassé température, sous 0,1 mm de Hg, et le spectre de RMN du composé obtenu, le diphényl-3,6 *cis, cis, trans*-octatriène-2,4,6 (6) est enregistré à - 15°C (δ ppm, $CDCl_3$) : 1 méthyle à 1,47 (doublet J=7 Hz); 1 méthyle à 1,74 (doublet de doublet) ; 2 H éthyléniques terminaux non équivalents vers 5,72 (quintuplet dû à des coïncidences J=7 Hz) ; 2 H éthyléniques centraux à 6,25 (singulet large) ; 10 H aromatiques entre 6,8 et 7,5 (multiplet avec un pic prédominant comptant pour 5 H).
Spectre UV $\lambda_{max}^{éther}$ = 247 nm (ε ≃ 23000)

Etant donné l'instabilité thermique de ce composé, nous n'avons pu déterminer ses autres constantes physiques.

Irradiation du *trans*-diméthyl-5,6 diphényl-1,4 cyclohexadiène-1,3 (5)

Irradié dans les mêmes conditions que son isomère *cis*, ce composé 5 disparaît totalement de la solution au bout de 10 mn environ, pour donner du diphényl-3,6 *cis, cis, cis*-octatriène-2,4,6 (7), dont on enregistre le spectre de RMN à - 40°C (δ ppm, $CDCl_3$) : 2 méthyles équivalents à 1,72 (doublet J=7 Hz) ; 2 H éthyléniques terminaux équivalents à 5,60 (quadruplet J=7 Hz) ; 2 H éthyléniques centraux équivalents à 6,51 (singulet) ; 10 H aromatiques à 7,06 (singulet).
Spectre UV : $\lambda_{max}^{éther}$ = 248 nm (ε ≃ 25000).

Détermination des rendements quantiques*

Les rendements quantiques initiaux de disparition des diènes ont été déterminés par photolyse de ces composés, en solution dans l'éthanol à 27°C, en utilisant un monochromateur à haute intensité "Bausch et Lomb" muni d'un arc à vapeur de mercure haute pression "Osram HBO 200 W" et d'un réseau à 1200 traits/mm ,avec une bande passante de 20 nm. L'irradiation est effectuée à 366 nm, le faisceau parallèle traversant successivement les deux cuves de mesure (cuves en quartz de parcours optique 1 cm) : la première contient la solution de diène à irradier (en concentration spectrophotométrique), préalablement désoxygénée par barbotage d'azote, la seconde contient l'actinomètre, qui est une solution 6.10^{-3} M de ferrioxalate de potassium dans H_2SO_4 0,1 M (48). Avant et après chaque irradiation, l'intensité lumineuse incidente est déterminée, en remplaçant la cuve contenant le diène par une cuve identique contenant de l'éthanol. Le rendement quantique de l'actinomètre est égal à 1,26 à 366 nm, il est donc facile de déterminer la quantité de lumière absorbée par le diène, dont la variation de concentration est déterminée par UV.

Irradiation de l'anhydride de l'acide diphényl-3,6 cyclohexadiène-3,5 *cis*-dicarboxylique-1,2 (9)

Irradiation à 254 nm

Une solution de 240 mg d'anhydride dans 500 cm^3 d'éther anhydre ($1,6.10^{-3}$ M) est placée dans un tricol plongeant dans une cuve à circulation d'eau froide. On immerge dans la solution un arc à vapeur de mercure basse pression type "Hanau NK 6/20" et on irradie sous barbotage d'azote jusqu'à

. . . . . .

*Ces rendements quantiques ont été déterminés avec la collaboration de Mme J. MAHUTEAU-CORVEST.

disparition totale du diène (absorption nulle à 335 nm), soit pendant 40 heures environ.

Après évaporation du solvant et lavage au cyclohexane on obtient 163 mg (Rdt = 89%) de cristaux blancs absorbant en UV à 275 nm, fondant à 212°C, (après recristallisation dans un mélange méthanol-benzène 4:1), identifiés comme étant du *p*-terphényle, par comparaison avec un échantillon authentique.

Irradiation à des longueurs d'ondes supérieures à 310 nm

Une solution de 150 mg d'anhydride 9 dans 300 cm^3 d'éther anhydre ($1,7.10^{-3}$ M) est placée dans un tricol surmonté d'un réfrigérant (dans une cuve à circulation d'eau froide), et irradiée avec un arc à vapeur de mercure haute pression type "Hanau Q 81", muni d'une gaine de "Pyrex", plongeant dans la solution, sous barbotage d'azote. Après 40 heures d'irradiation, le diène ayant totalement disparu, le solvant est évaporé. On obtient des cristaux huileux. Il est possible de séparer de ce mélange 120 mg (Rdt = 80%) de cristaux blancs fondant à 228°C, qui ont été identifiés comme étant de l'anhydride diphényl-3,6 phtalique-1,2 (12), par comparaison avec un échantillon préparé par addition diénique d'anhydride maléique sur du diphényl-1,4 butadiène-1,3, suivie d'une déshydrogénation par du soufre de l'anhydride diphényl-3,6 tétrahydro-1,2,3,4 phtalique-1,2 obtenu (56).

D'autres dispositifs expérimentaux ont été utilisés pour irradier l'anhydride 9, notamment d'autres types d'arcs à vapeur de mercure haute pression (Philips SP 500, Hanau Q 700), dans tous les cas des résultats sensiblement analogues ont été obtenus.

Photooxygénation du diphényl-4,7 tétrahydro-1,3,3a,7a isobenzofuranne (10)

Une solution de 500 mg d'éther-oxyde 10 dans 500 cm^3 de benzène anhydre ($3,6.10^{-3}$ M) est placée dans un tricol et irradiée avec un arc à vapeur de mercure haute pression type "Hanau Q 81" muni d'une gaine de "Pyrex"

plongeant dans la solution. L'ensemble est refroidi par circulation d'eau froide. L'irradiation se fait sous barbotage d'oxygène, et la disparition du diène est suivie par UV. Elle est complète au bout d'une heure. On obtient après évaporation du solvant une huile qui cristallise (405 mg, Rdt = 81% après lavage au méthanol), identifiée comme étant du diphényl-4,7 épibioxy-4,7 hexahydro-1,3,3a,4,7,7a isobenzofuranne (13).

Cristaux blancs F = 132°C

Analyse : $C_{20}H_{18}O_3$

Calc.% :	C : 78,41	H : 5,92	O : 15,67
Tr. :	78,58	6,02	15,62

Spectre UV : λ_{max}^{EtOH} = 264 nm (ε = 4800)

Spectre IR : 1495, 1449, 1379, 1105, 1055, 1020, 935, 910, 763-750, 707-697 cm^{-1}.

Spectre de RMN : (δ ppm, $CDCl_3$) 6 H entre 3,3 et 3,9 (massif) ; 2 H éthyléniques à 7,07 (singulet) ; 10 H aromatiques entre 7,3 et 7,7 (massif).

On obtient ce même composé 13 avec un rendement voisin, en irradiant l'éther-oxyde 10 en solution éthérée, en présence d'éosine, avec une source à filament de tungstène.

Hydrogénation catalytique en diphényl-4,7 perhydro-isobenzofurannediol-4,7 (14)

A 60 cm^3 d'acétate d'éthyle placés dans une fiole à hydrogénation, on ajoute 20 mg de palladium à 10% sur sulfate de baryum. Cette suspension sera agitée magnétiquement pendant toute la durée de l'hydrogénation. Dans une nacelle suspendue dans la fiole, on introduit 100 mg ($3,2.10^{-4}$ moles) d'endoperoxyde 13. Après stabilisation du niveau de l'hydrogène dans la burette graduée, le contenu de la nacelle est renversé dans la suspension contenant le catalyseur, et le volume d'hydrogène absorbé est mesuré en fonction du temps. La réaction semble terminée au bout de 100 mn environ. Il y a eu absorption de 2 équivalents d'hydrogène par molécule (99% de la théorie), ce qui correspond à la coupure du pont peroxyde et à l'hydrogénation

de la double liaison. Après filtration du catalyseur et évaporation du solvant, le produit obtenu est chromatographié sur colonne d'alumine

. fractions éluées avec un mélange benzène-éther 1:1 ; 35 mg d'huile non identifiée ;

. fractions éluées à l'éther : 66,5 mg (Rdt = 66%) de cristaux de diphényl-4,7 perhydroisobenzofurannediol-4,7 14.

F = 193°C

Analyse : $C_{20}H_{22}O_3$

Calc.% :	C : 77,39	H : 7,14	O : 15,47
Tr. :	77,67	6,93	15,37

Spectre UV : structure fine δ^{EtOH}_{max} = 264, 258, 252 nm (ε = 250,350,300)

Spectre IR : 3333, 1493, 1449, 1235, 1071, 1035-1021, 976, 925, 758 et 694 cm^{-1}.

En sol. 10^{-3} M dans CCl_4 : 3590, 3505 (épaulement) et 3450 cm^{-1}.

Spectre de RMN (δ ppm, $CDCl_3$) : 10 H entre 2 et 3,3 (massif complexe) ; 2 H hydroxyliques à 5,1 (singulet large) ; 10 H aromatiques entre 7,2 et 7,7 (massif).

Isomérisation thermique en diphényl-2a, 5b dioxiranno [e,g] perhydroisobenzofuranne (15)

Un tube contenant 100 mg ($3,2.10^{-4}$ moles) d'endoperoxyde 13 est scellé sous 0,1 mm de Hg, et chauffé à l'étuve à 170°C pendant 3 heures. Après refroidissement on obtient des cristaux qui sont lavés au méthanol pour donner 80 mg (Rdt 80%) d'un composé nouveau, le diphényl-2a, 5b dioxiranno [e,g] perhydroisobenzofuranne (15).

Solide blanc F = 135°C

Analyse : $C_{20}H_{18}O_3$

Calc.% :	C : 78,41	H : 5,92	O : 15,67
Tr. :	78,42	6,03	15,49

Spectre UV : structure fine dans EtOH avec 2 pics principaux à 258 et 263 nm (ε = 1500).

Spectre IR : 1493, 1445, 1300, 1282, 1070, 945-932-920, 893, 780-766-750, 695, 662 et 636 cm^{-1}.

Spectre de RMN (δ ppm, $CDCl_3$) : 2 H vers 3 (massif) ; 6 H vers 3,7 (massif); 10 H aromatiques à 7,35 (singulet).

Réduction du bis-époxyde 15 en diol saturé 14

153 mg de bis-époxyde 15 ($0,5.10^{-3}$ moles) sont dissous dans 15 cm^3 de THF anhydre, dans un tricol de 50 cm^3. On ajoute lentement 760 mg ($2\ 10^{-2}$ moles) de $LiAlH_4$ et on chauffe à reflux pendant 30 mn, sous agitation magnétique. Après refroidissement, le solvant est évaporé sous pression réduite, le résidu est repris par 100 cm^3 d'éther, hydrolysé par addition d'eau goutte à goutte, lavé avec 50 cm^3 d'H_2SO_4 4N puis deux fois avec 50 cm^3 d'eau. La phase éthérée est séchée sur $MgSO_4$ et le solvant est évaporé pour donner des cristaux huileux qui sont chromatographiés sur colonne d'alumine. Les fractions éluées à l'éther donnent 124 mg (Rdt = 80%) de diol 14 , qui est identifié par comparaison avec le diol précédemment obtenu.

Photodimérisation de l'éther-oxyde 10

Une solution de 274 mg d'éther oxyde 10 dans 250 cm^3 d'éther anhydre (4.10^{-3} M) contenue dans un ballon cylindrique rodé est dégazée sous 10^{-2} mm de Hg et irradiée avec un arc à vapeur de mercure haute pression "Philips SP 500" (filtre de verre). Des cristaux insolubles dans l'éther

précipitent au cours de l'irradiation qui est arrêtée lorsque tout le diène a disparu (plus de fluorescence de la solution), soit au bout de 6 heures environ. On isole alors 170 mg (Rdt 61%) de cristaux très peu solubles dans les solvants organiques usuels.

Ces cristaux ne fondent pas au-dessous de 270°.

Analyse : $C_{40}H_{36}O_2$

Calc.% :	C : 87,56	H : 6,61	O : 5,83
Tr.(ramenés à 100%)	87,14	6,60	6,26

Spectre UV : λ_{max}^{EtOH} = 250 nm (le coefficient d'extinction n'a pu être déterminé avec précision du fait de l'insolubilité du produit; il serait de l'ordre de 7000).

Spectre IR : 1600, 1493, 1445, 1058 (bande très large), 947, 900, 769-752 et 700 cm^{-1}.

Spectre de RMN : sur "Varian HA 100" (δ ppm, $CDCl_3$)
Composé très peu soluble.
6 H environ entre 2,6 et 3 (massif) ; 6 H environ entre 3 et 3,5 (massif) ; 4 H environ entre 3,5 et 3,9 (massif) ; 2 H éthyléniques couplés vers 6 (massif) ; 20 H aromatiques entre 6,6 et 7,3 (massif).

Irradiation de l'éther-oxyde 10 sous barbotage d'azote

Une solution de 274 mg d'éther oxyde 10 dans 250 cm^3 d'éther anhydre (4.10^{-3} M), contenue dans un tricol, est irradiée, sous barbotage d'azote, avec un arc à vapeur de mercure haute pression type "Hernau Q 81" (gaine de "Pyrex"), immergé dans la solution. Le diène disparaît totalement du milieu après des temps d'irradiation variables (de l'ordre de 40 heures) et l'on obtient, dans des rapports également variables, du dimère et du bis-époxyde 15 (provenant de l'isomérisation de l'endoperoxyde 13 initialement formé).

PHOTOLYSE A ECLAIRS*

Nous avons utilisé la méthode cinétique qui consiste à détecter les espèces transitoires, créées par un éclair de photolyse, à l'aide d'une source continue de lumière (arc xénon "Osram XBO 150 W/4"), d'un spectromètre "SPEX 1700-III" utilisé en monochromateur auquel est adapté un photomultiplicateur "RCA IP28", et d'un oscilloscope à mémoire "TEKTRONIX 564 B".

L'énergie dissipée, par deux condensateurs de 5 µF, dans les deux lampes de photolyse en quartz de 20 cm de long remplies d'oxygène sous une pression de 5 mm de Hg, est de 1000 joules (durée de l'éclair à demi amplitude inférieure à 15 µs).

Les solutions, non dégazées et préparées à faible concentration (de 10^{-4} à 10^{-6} M) soit dans la paraffine lourde "BDH" soit dans de l'éthylène glycol fraîchement distillé, sont placées dans des cuves en quartz de 20 cm de parcours optique.

. . . . . .

*Ces mesures de photolyse à éclairs ont été réalisées en collaboration avec MM. Jacques LE SAINT et François OLLIVIER, sur un appareil monté au laboratoire par François OLLIVIER.

CHAPITRE II

REACTIONS THERMIQUES ET PHOTOCHIMIQUES DES HEXATRIENES.

L'une des difficultés rencontrées pour déterminer la stéréochimie de l'ouverture photochimique des cyclohexadiènes réside dans la grande réactivité des produits primaires formés : les hexatriènes-1,3,5 peuvent en effet subir à leur tour soit des transformations photochimiques, soit des transformations thermiques. Ces processus sont d'ailleurs eux-mêmes régis par les règles de conservation de symétrie des orbitales de WOODWARD-HOFFMANN et nous nous sommes attachés à les étudier très précisément.

De même qu'en série cyclique, plusieurs réactions concertées sont possibles à partir d'un motif hexatriénique donné et nous retrouvons ici les deux étapes successives dans le raisonnement : déterminer d'abord le chemin de réaction préféré parmi deux ou plusieurs modes permis par la symétrie des orbitales, puis s'assurer si possible de ses caractéristiques stériques. En outre, la situation est compliquée par le fait que les hexatriènes formés sont des produits de type "cinétique" (ce terme pouvant s'appliquer avec la même signification pour une réaction photochimique que pour une réaction thermique) et que deux modes de réactions ultérieures leur sont possibles : réaction thermique pour conduire à un produit thermodynamiquement plus stable ou réaction photochimique puisque le domaine d'absorption du triène n'est pas très différent de celui du cyclohexadiène initial. Nous avons été amenés à travailler à basse température pour ralentir les réactions dans l'état fondamental.

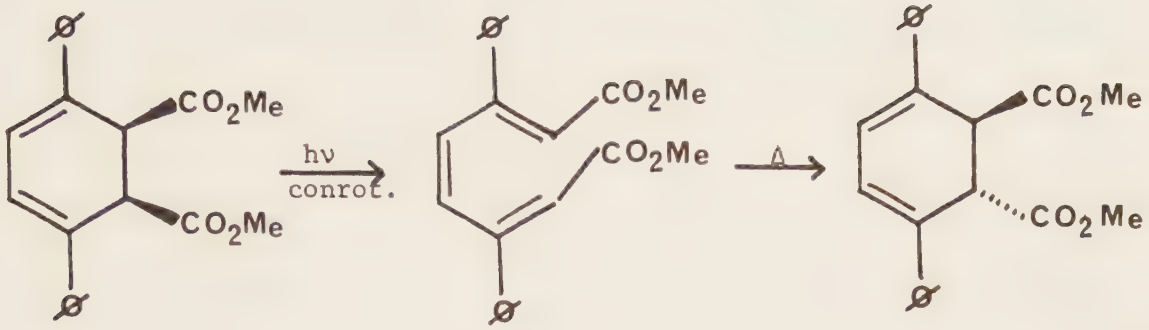
La plupart des modes de réaction des hexatriènes ont été observés sur nos composés, soit thermiquement, soit photochimiquement : électrocyclisation en composé cyclohexadiénique-1,3,isomérisation éthylénique *cis-trans*, migration sigmatropique d'hydrogène, cycloaddition interne conduisant à un bicyclo [3.1.0] hexène. Nous avons tenté de séparer ces différents processus, afin de les interpréter le plus systématiquement possible : les grandeurs d'activation ont été mesurées dans le cas des réactions thermiques.

Nous examinerons successivement les réactions dans l'état fondamental et les réactions dans l'état excité des hexatriènes-1,3,5.

I. REACTIONS THERMIQUES

1. Cyclisation disrotatoire en cyclohexadiène-1,3

Ce type de réaction électrocyclique est caractéristique des hexatriènes à double liaison centrale *cis* (12-15,32). Nous avons pu l'observer sur le diphényl-3,6 cyclohexadiène-3,5 *cis*-dicarboxylate-1,2 de méthyle (1) grâce à la rapidité de la réaction d'ouverture photochimique de ce diester cyclique qui se transforme en diester triénique 2. Ce dernier peut être soustrait à la réaction photochimique d'isomérisation éthylénique et il conduit tout à fait spécifiquement, par une cyclisation disrotatoire, au diphényl-3,6 cyclohexadiène-3,5 *trans*-dicarboxylate de méthyle (3) conformément aux règles de WOODWARD-HOFFMANN (30).



1 2 3

Il était intéressant de suivre la cinétique de cette réaction, à diverses températures, pour en mesurer les grandeurs d'activation. La RMN permet de suivre, soit la disparition du triène 2, soit la formation du diène 3.

En portant le logarithme du pourcentage en triène 2 en fonction du temps, à différentes températures (figure 1), nous obtenons des droites, ce qui prouve que la cinétique de disparition du triène (ou d'apparition du diène) en fonction du temps est du premier ordre.

Les constantes de vitesse de la réaction aux quatre températures étudiées sont données dans le tableau suivant :

TABLEAU I

Température °C	$k \times 10^5\ s^{-1}$
25	0,34
50,5	5,37
60	14,2
71	32,6

L'application de la relation d'Arrhénius $k = Ae^{-\frac{Ea}{RT}}$ permet de déterminer la valeur de l'énergie d'activation et du facteur de fréquence A. La pente de la droite obtenue en portant les variations de $\log_{10}k$ en fonction de $\frac{1}{T}$ (figure II) et son ordonnée à l'origine mesurent en effet respectivement

$$\frac{Ea}{2,3\ R} \text{ et } \log_{10}A$$

On trouve $Ea = 20,6 \pm 0,5$ kcal.mole^{-1}

$\log_{10}A = 9,6$ (A en s^{-1})

L'application de la relation d'Eyring $k = \frac{KT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{o\neq}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^{o\neq}}{RT}\right)$ ($k = 1,38.10^{-16}$ erg.deg^{-1}.mole^{-1}, $h = 6,62.10^{-27}$ erg.s.mole^{-1} et $R = 2$ cal.d°$^{-1}$), permet, en portant $\log \frac{k}{T}$ (en fonction de $\frac{1}{T}$) de déterminer l'enthalpie et l'entropie d'activation de la réaction (figure III).

On obtient les valeurs suivantes :

$\Delta H^{o\neq} = 19,9 \pm 0,5$ kcal.mole^{-1}

$\Delta S^{o\neq} = -17,15 \pm 0,5$ ue

Des déterminations de constantes d'activation ont été effectuées pour des réactions d'électrocyclisation thermiques analogues (tableau II). Les valeurs d'énergie d'activation sont sensiblement plus élevées en série acyclique que celle que nous avons déterminée. Elles sont en outre fortement augmentées par la présence d'un méthyle en *cis* en bout de chaîne. Les auteurs ne signalent pas dans le cas de ces composés de migrations sigmatropiques d'hydrogène du type de celles que nous avons observées chez nos hexatriènes méthylés (voir ci-dessous).

En série cyclique (12,13) les valeurs des grandeurs d'activation paraissent beaucoup plus proches des notres. Ceci serait en faveur d'une certaine rigidité conformationnelle chez nos hexatriènes diphénylés.

2. Migrations sigmatropiques [1,7] d'hydrogène

La présence de groupements méthyle aux extrémités de l'hexatriène modifie radicalement le cours de la réaction thermique : alors que nous nous attendions à obtenir des réactions de cyclisation disrotatoire comme pour le composé précédent 2, nous avons observé que la réaction favorisée thermiquement est une migration sigmatropique [1,7] d'hydrogène, qui doit donc être antarafaciale mais dont nous ne sommes pas à même de vérifier la stéréospécificité.

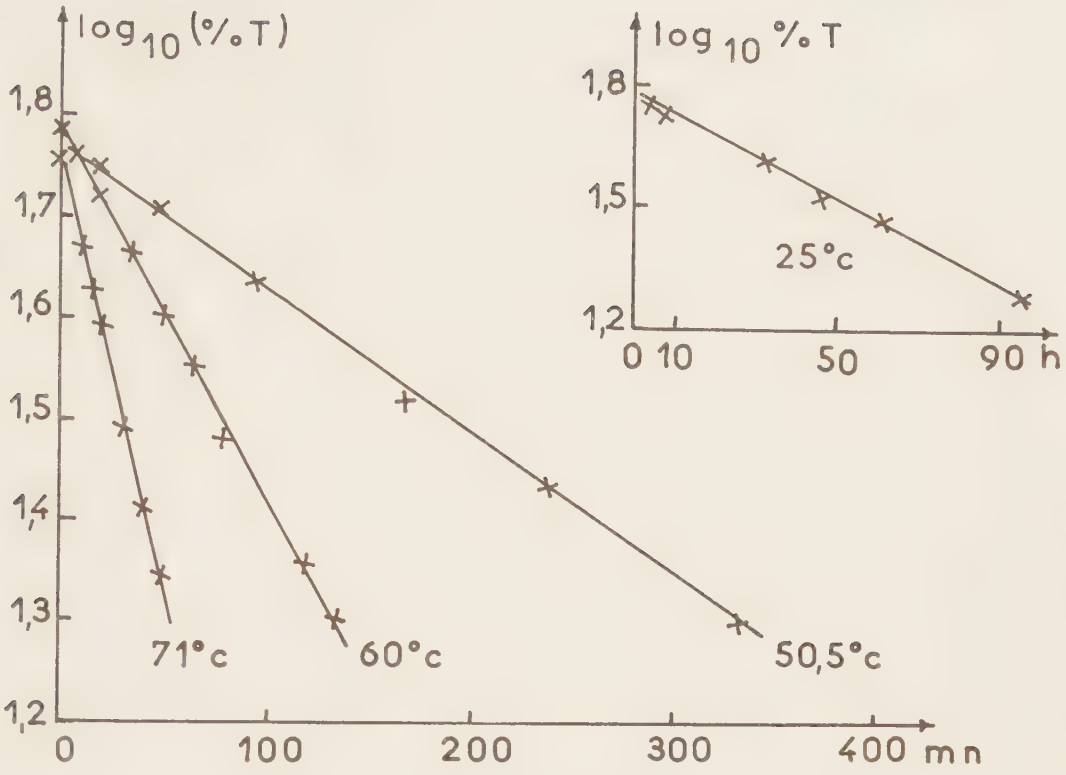


fig.I

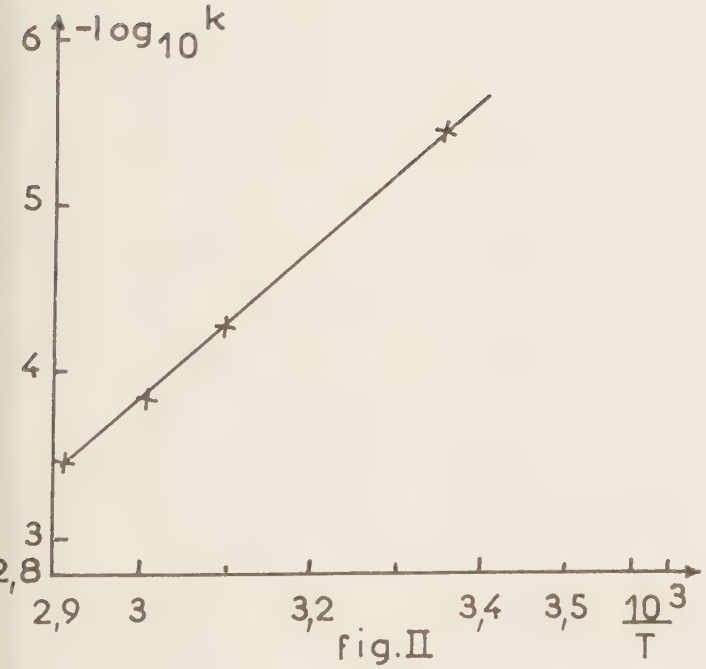


fig.II

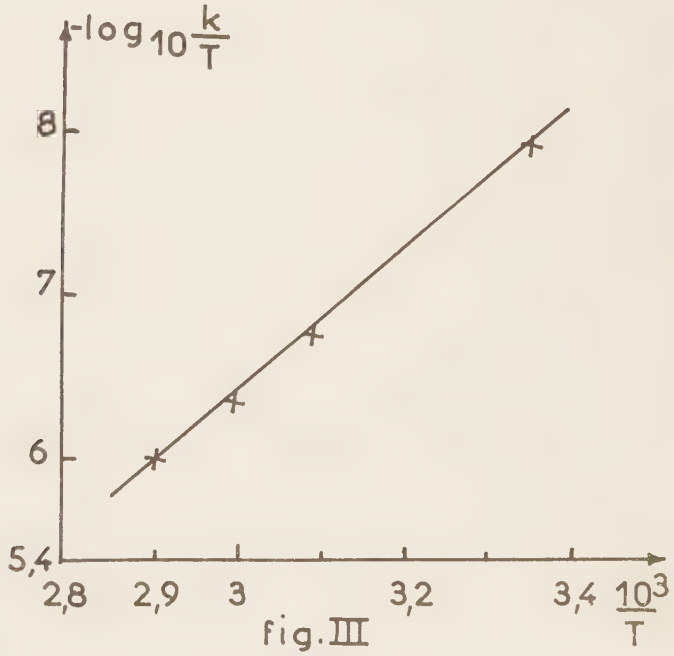
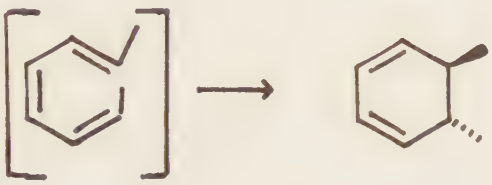
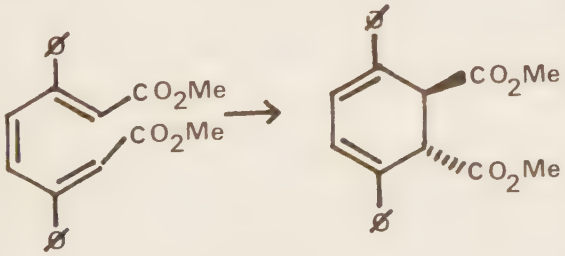
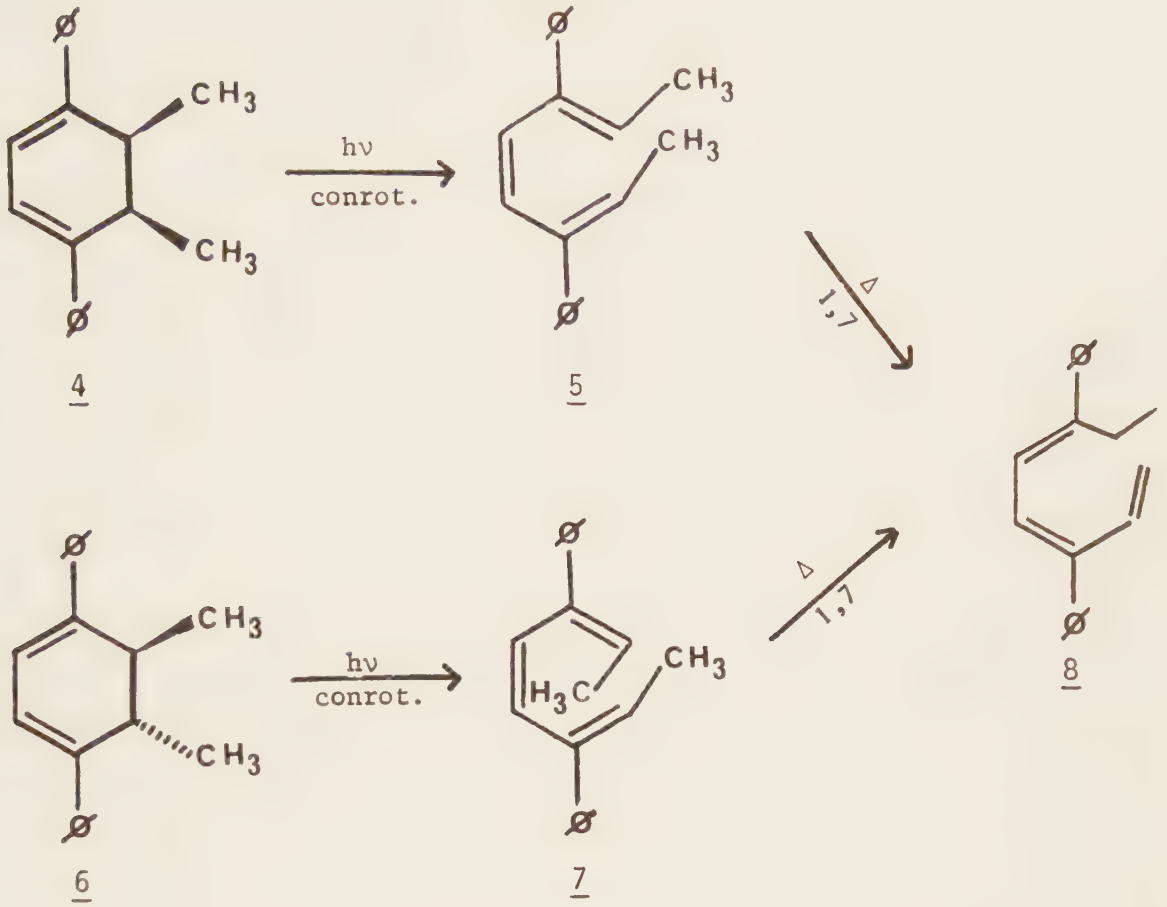


fig.III

TABLEAU II

Réactif	Produit	$\log_{10}A$ (A en s^{-1})	E_a (kcal.mole^{-1})	Réf.
		11,85	29,9	(57)
		11,4	29,4	(33)(58)
		10,8	33	(33)(58)
		10,5	31,8	(59)
		$\Delta S^{o\neq}$ (u.e.)	$\Delta H^{o\neq}$	
		- 12,8	20,1 ± 1	(12)
		- 4,7	23	(13)
		$\Delta S^{o\neq}$ = - 17,15 $\log_{10}A$ = 9,6	$\Delta H^{o\neq}$ = 19,9 ± 0,5 E_a = 20,6 ± 0,5	(45)

Les deux isomères 5 et 7 conduisent au même triène réarrangé 8.



L'étude cinétique de cette réaction à différentes températures peut être effectuée par RMN, qui permet de suivre soit la disparition des triènes 5 et 7, soit la formation du triène isomère 8.

Transformation 5 → 8

Les constantes de vitesse de cette migration thermique (qui est du premier ordre) ont été déterminées à cinq températures différentes (figure IV) et sont données dans le tableau suivant :

TABLEAU III

Température °C	$k\ s^{-1} \times 10^4$
24	0,323
33,5	0,921
42	1,894
50	4,094
58	9,000

Les valeurs de l'énergie d'activation et du facteur de fréquence A peuvent être déterminées (figure V), ainsi que celles de l'enthalpie et de l'entropie d'activation (figure VI).

Nous trouvons les valeurs suivantes :

$Ea = 19,1 \pm 0,5$ kcal.mole^{-1}

$\log_{10} A = 9,5$ (A en s^{-1})

$\Delta H^{o\neq} = 18,5 \pm 0,5$ kcal.mole^{-1}

$\Delta S^{o\neq} = -17,2 \pm 0,5$ ue

Transformation 7 → 8

En procédant de la même façon (figure VII), nous obtenons les constantes de vitesse suivantes aux cinq températures étudiées (tableau IV), ainsi que les grandeurs d'activation de la réaction (figures VIII et IX).

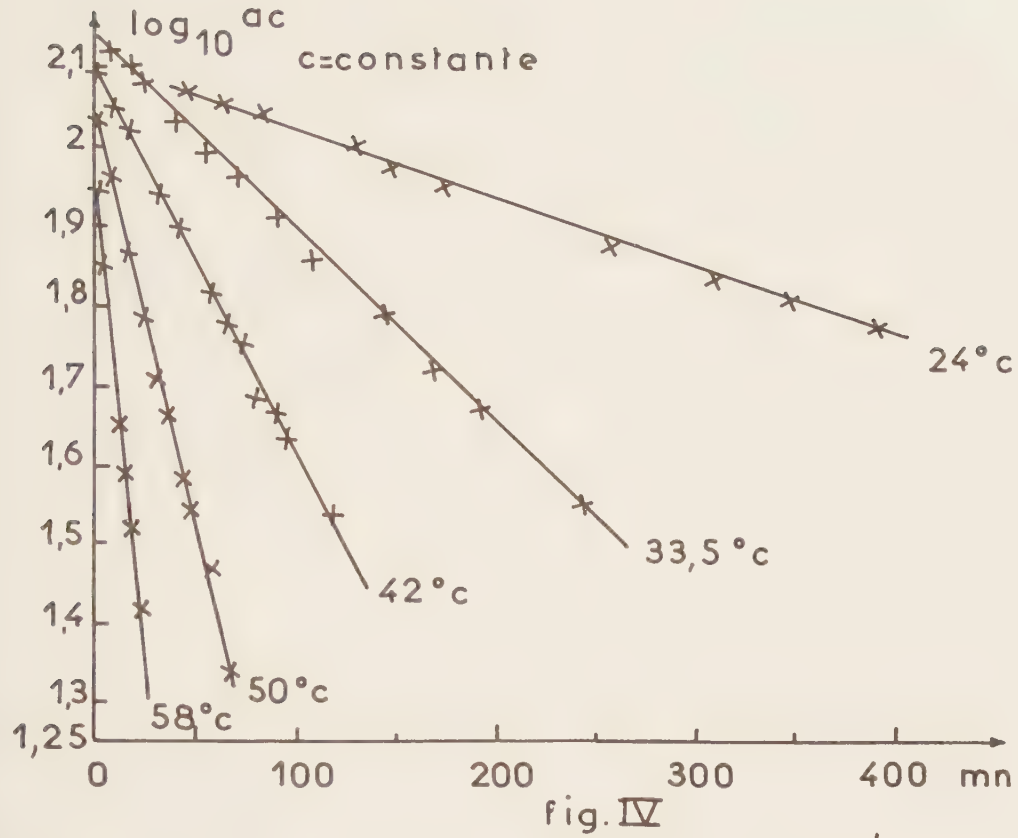


fig. IV

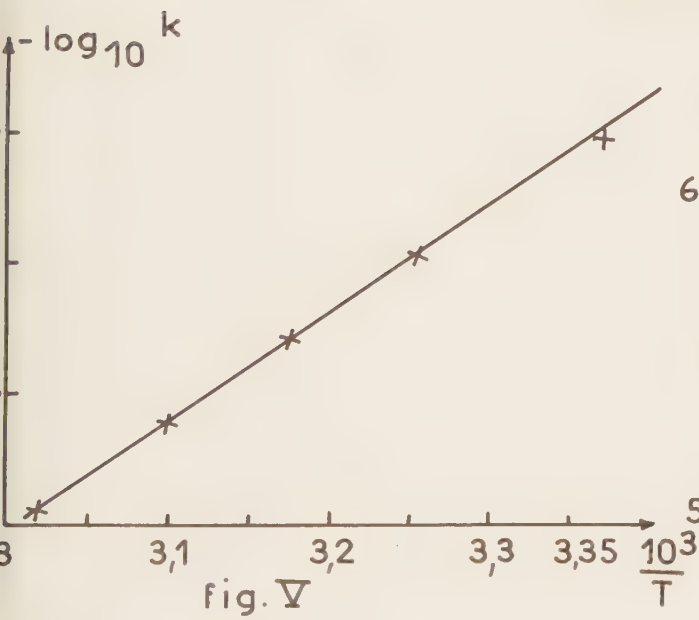


fig. V

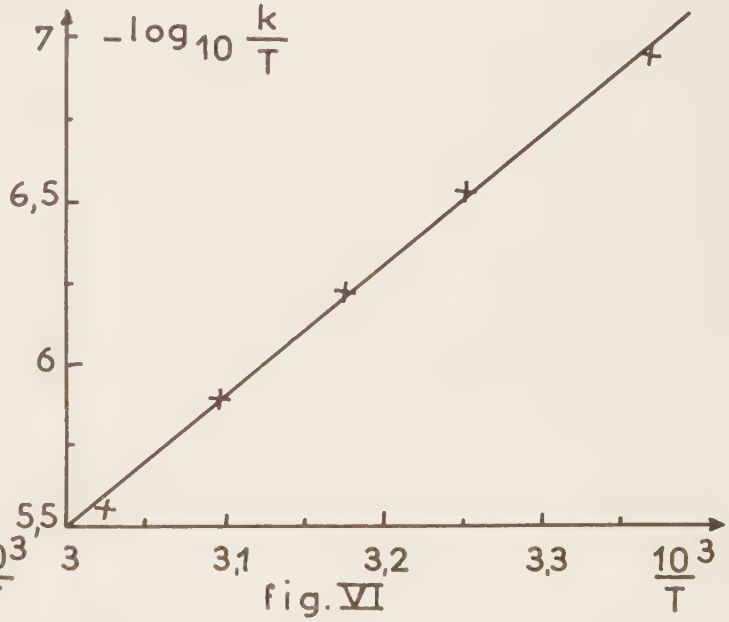


fig. VI

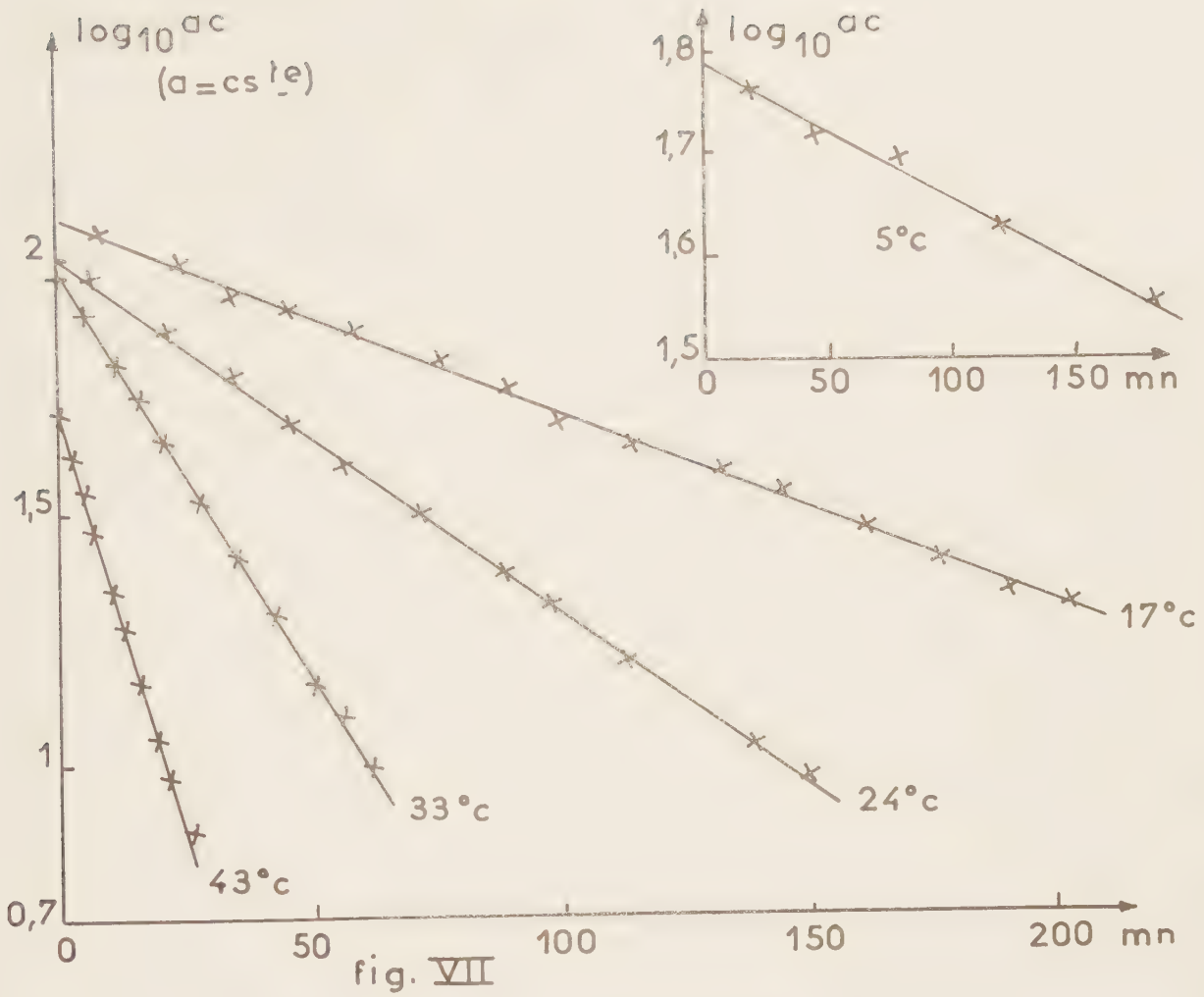


fig. VII

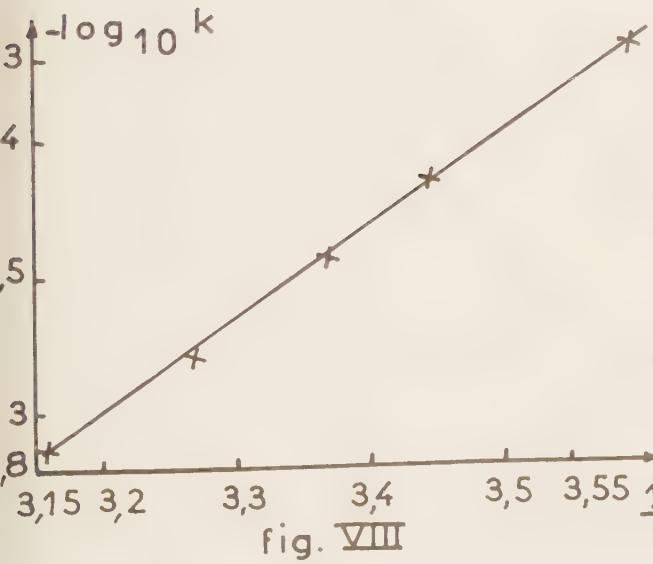


fig. VIII

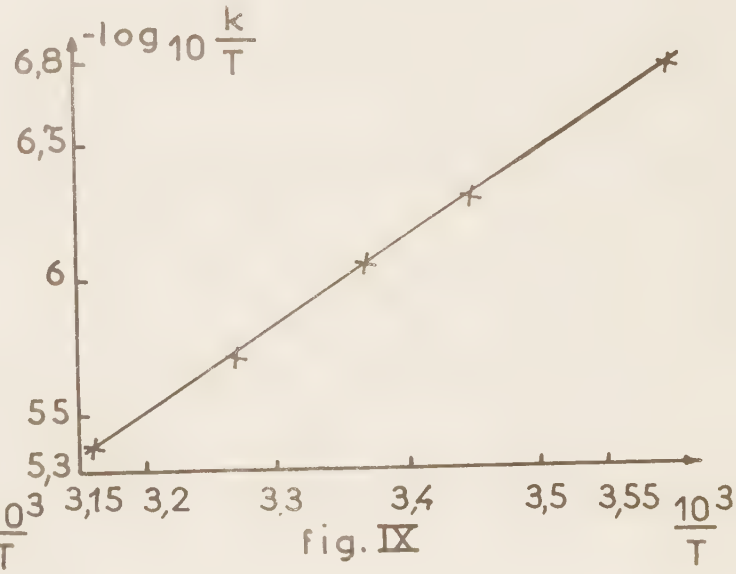


fig. IX

TABLEAU IV

Température °C	$k\ s^{-1} \times 10^4$
5	0,447
17	1,439
24	2,625
33	6,066
43,5	12,800

$Ea = 15,5 \pm 0,5$ kcal.mole^{-1}

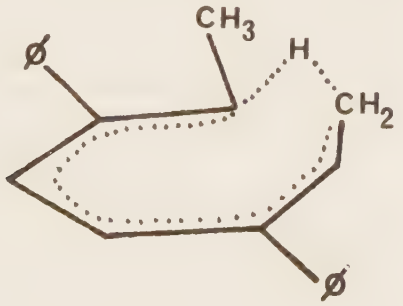
$\log_{10}A = 7,8$ (A en s^{-1})

$\Delta H^{o\neq} = 14,9 \pm 0,5$ kcal.mole^{-1}

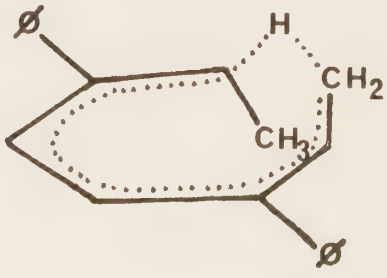
$\Delta S^{o\neq} = -25,2 \pm 0,5$ ue

On observe qu'à 24°C, la constante de vitesse k est environ huit fois plus grande pour le passage du triène symétrique 7 au triène 8 que pour celui du triène dissymétrique 5 au même triène 8. Ce résultat confirme la structure *tout-cis* attribuée à ce composé 7.

Les états de transition correspondant à cette migration sigmatropique peuvent être représentés de la manière suivante :



5 → 8



7 → 8

La probabilité de passage du triène 7 au triène 8 est plus grande que celle du passage de 5 à 8 et on observe une nette diminution de l'énergie d'activation. Il est remarquable que, même chez le triène dissymétrique 5, la seule réaction soit la migration et pas la cyclisation (qui conduirait au diène *trans* diméthylé 6, facilement détectable, même en faibles quantités). Les valeurs trouvées précédemment pour le diester sont pourtant proches de celles du triène dissymétrique. Il faut conclure que l'énergie d'activation serait plus importante dans le cas du dérivé diméthylé. Cette augmentation, qui serait liée à la grosseur du substituant (méthyle plus gros que méthoxycarbonyle) est en accord avec les résultats obtenus pour des composés analogues (cf. tableau II) : la présence sur un hexatriène d'un méthyle terminal en *cis* augmente considérablement (de 3 à 4 kcal.mole^{-1}) l'énergie d'activation correspondant à la cyclisation thermique. L'absence de réaction de cyclisation nous permet de confirmer la structure *tout-cis* proposée pour le triène 7 : une telle structure favorise en effet la migration sigmatropique et défavorise la cyclisation (cf. tableau II), alors qu'une structure *trans, cis, trans* produirait des effets inverses.

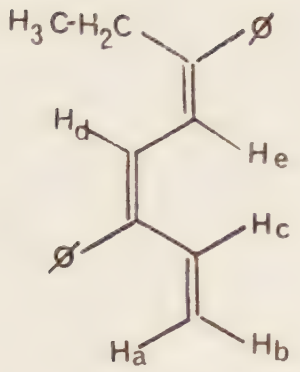
La structure du triène réarrangé 8 a été établie de la manière suivante :

. il absorbe en UV à 320 nm (dans l'éthanol) avec un coefficient d'extinction élevé (33500) ;

. par hydrogénation catalytique (sur palladium), on peut lui ajouter trois équivalents d'hydrogène par molécule, pour obtenir du diphényl-3,6 octane (9) (sous forme d'un mélange d'isomères *thréo-érythro*;

. par ozonolyse, il donne de la propiophénone, du glyoxal (identifié sous forme d'acide oxalique), du formaldéhyde, ainsi que de l'acide benzoïque provenant de l'oxydation du phénylglyoxal attendu;

. son spectre de RMN (δ ppm, $CDCl_3$ + C_6D_6, sur VARIAN HA 100) peut s'analyser au premier ordre, avec les attributions suivantes : un groupement éthyle (triplet à 0,97 et quadruplet à 2,60 J=7 Hz), H_A = 5,1 ; H_B = 5,22 ; H_D = 6,42 ; H_E = 6,78 ; H_C = 6,98 ; massif des 10 H aromatiques vers 7,2.



8

Les constantes de couplage seraient les suivantes :

J_{AB}(gem) = 2 Hz ; J_{AC}(*trans*) = 17 Hz ;

J_{BC}(*cis*) = 11 Hz ; J_{DE} = 12 Hz ; J_{CD} = 1 Hz ;

J^{5}_{AD} = 0,75 Hz ; J^{5}_{BD} = 2 Hz ; J_{E-CH_2} = 0,5 Hz.

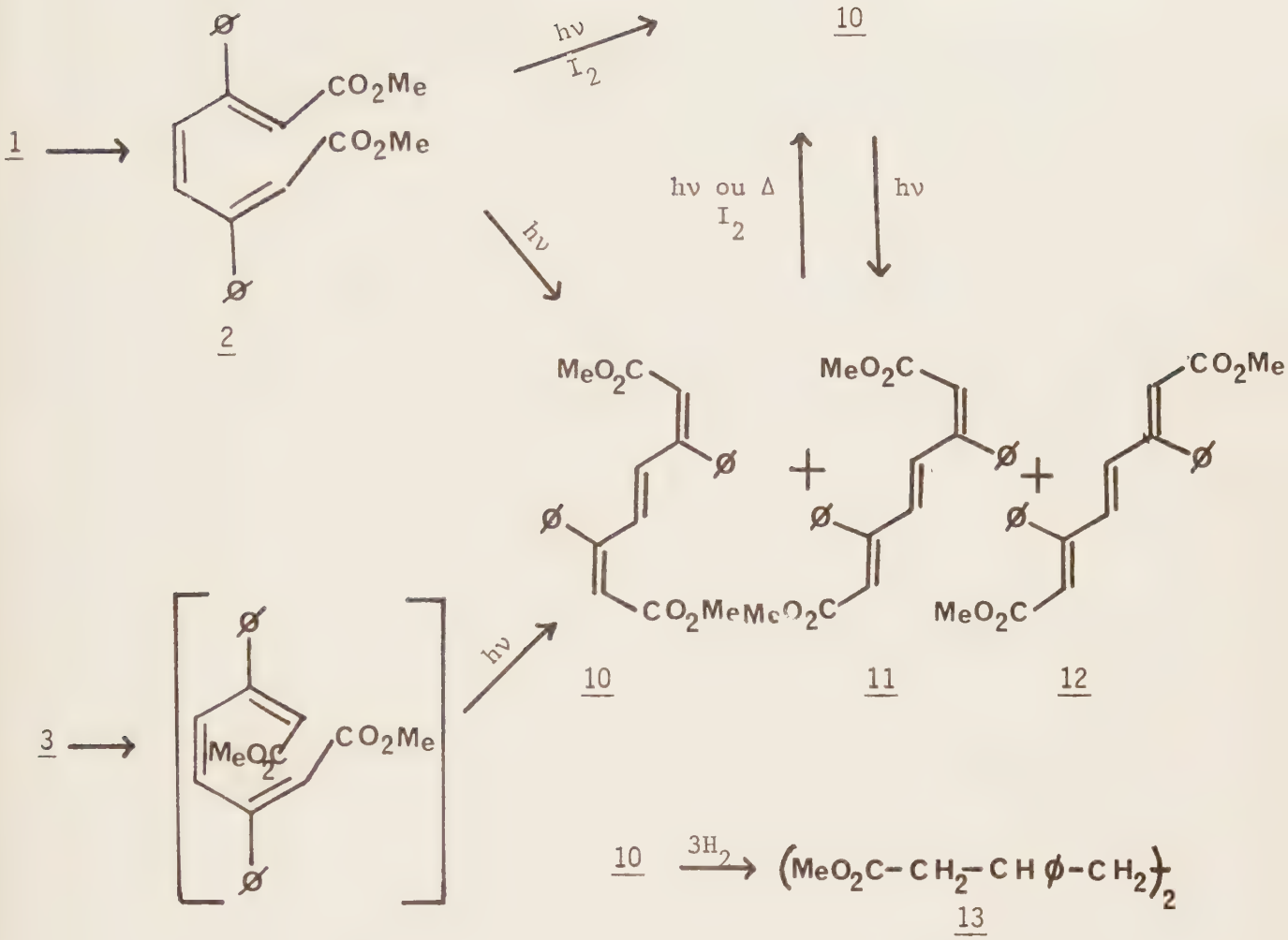
II. REACTIONS PHOTOCHIMIQUES

Les hexatriènes-1,3,5 peuvent subir de nombreuses transformations photochimiques, notamment une électrocyclisation en cyclohexadiène (on obtient alors un équilibre photostationnaire diène ⇄ triène), des migrations sigmatropiques, des isomérisations *cis-trans* éthyléniques et des cycloadditions internes en dérivé bicyclo [3.1.0] hexénique. Ces réactions sont concertées et donc régies par les règles de conservation de symétrie des orbitales. Nous avons observé sur nos composés les deux modes de réactions photochimiques les plus courants : isomérisation *cis-trans* éthylénique et cycloaddition en dérivé bicyclo [3.1.0] hexénique, et nous essaierons d'interpréter ces résultats.

A. Isomérisations *cis-trans* éthyléniques.

1. Cas des diesters

Si l'on poursuit l'irradiation des diesters cyclohexadiéniques *cis* 1 et *trans* 3 jusqu'à leur disparition complète, on obtient un mélange absorbant vers 305 nm en UV, qui correspond à un équilibre photostationnaire de trois triènes conjugués à jonction centrale *trans*, équilibre qui est le même en partant du diester *cis* 1 ou *trans* 3 .



Ces trois isomères ont été séparés par chromatographie sur colonne de gel de silice-nitrate d'argent ou alumine-nitrate d'argent et identifiés aux structures 10, 11 et 12 par leurs caractéristiques RMN notamment. Nous avons vérifié qu'il n'y a pas d'isomérisation ultérieure lors de la séparation : le spectre de RMN du mélange d'irradiation ne contient que les absorptions des trois isomères purs. Un dosage effectué sur les méthyles des fonctions ester donne approximativement la composition du mélange : 10% de 10 , 42% de 11 et 48% de 12.

Les spectres de RMN de ces triènes sont les suivants : (δ ppm,$CDCl_3$)

Isomère cis,trans,cis (10)

6 H ester à 3,64 (singulet) ; 2 H éthyléniques en α d'un méthoxycarbonyle à 5,87 (singulet) ; 10 H aromatiques à 7,41 (singulet) ; 2 H éthyléniques centraux à 7,82 (singulet).

Isomère cis,trans,trans (11)

3 H ester à 3,54 (singulet) ; 3 H ester à 3,62 (singulet) ; 2 H éthyléniques en α d'un méthoxycarbonyle à 5,81 (singulet) et 5,96 (singulet) ; 2 H éthyléniques centraux couplés en A-B (J_{AB} = 16 Hz) à 6,50 et 7,63 ; 10 H aromatiques entre 7 et 7,5 (massif avec un pic intense à 7,38).

Isomère tout-trans (12)

6 H ester à 3,52 (singulet) ; 2 H éthyléniques en α d'un méthoxycarbonyle à 5,89 (singulet) ; 2 H éthyléniques centraux à 6,29 (singulet) ; 10 H aromatiques entre 7 et 7,5 (massif).

Au composé 11 qui est dissymétrique, on peut attribuer sans ambiguïté la structure *cis,trans,trans* car il apparaît un couplage entre les deux protons éthyléniques centraux, avec une constante de 16 Hz, caractéristique d'une jonction *trans*.

Pour attribuer les structures des isomères 10 et 12, on peut se fonder tout d'abord sur la position des hydrogènes éthyléniques centraux (à 7,82 pour 10 et à 6,29 pour 12) qui est en accord avec une structure *cis,trans,cis* pour 10 et *tout-trans* pour 12 : dans le cas de 10 on observe en effet un déblindage de ces protons par les groupements méthoxycarbonyle. Un second argument en faveur de ces structures peut être tiré de la stabilité thermique relative de ces deux isomères : 10 est le plus stable. Le facteur prépondérant est la disposition *trans* des deux motifs cinnamiques terminaux, plutôt que l'allongement maximum du système conjugué.

L'irradiation de ces trois isomères conduit au même équilibre photostationnaire que celui obtenu par irradiation du triène primaire *cis,cis,trans* (2).

L'irradiation en présence de traces d'iode du triène 2 ou des triènes 11 ou 12, ainsi que le chauffage en présence d'iode du mélange de ces trois triènes conduisent quantitativement à l'isomère *cis,trans,cis* 10 qui est le plus stable thermiquement. L'iode est en effet connu (10) pour provoquer de rapides isomérisations *cis-trans* éthyléniques conduisant généralement au composé le plus stable thermiquement.

Par hydrogénation catalytique, ce triène 10 conduit, après fixation de trois équivalents d'hydrogène par molécule, à un mélange de deux isomères saturés *thréo* et *érythro* 13, dans le rapport 64:36, sans que l'on puisse attribuer les configurations.

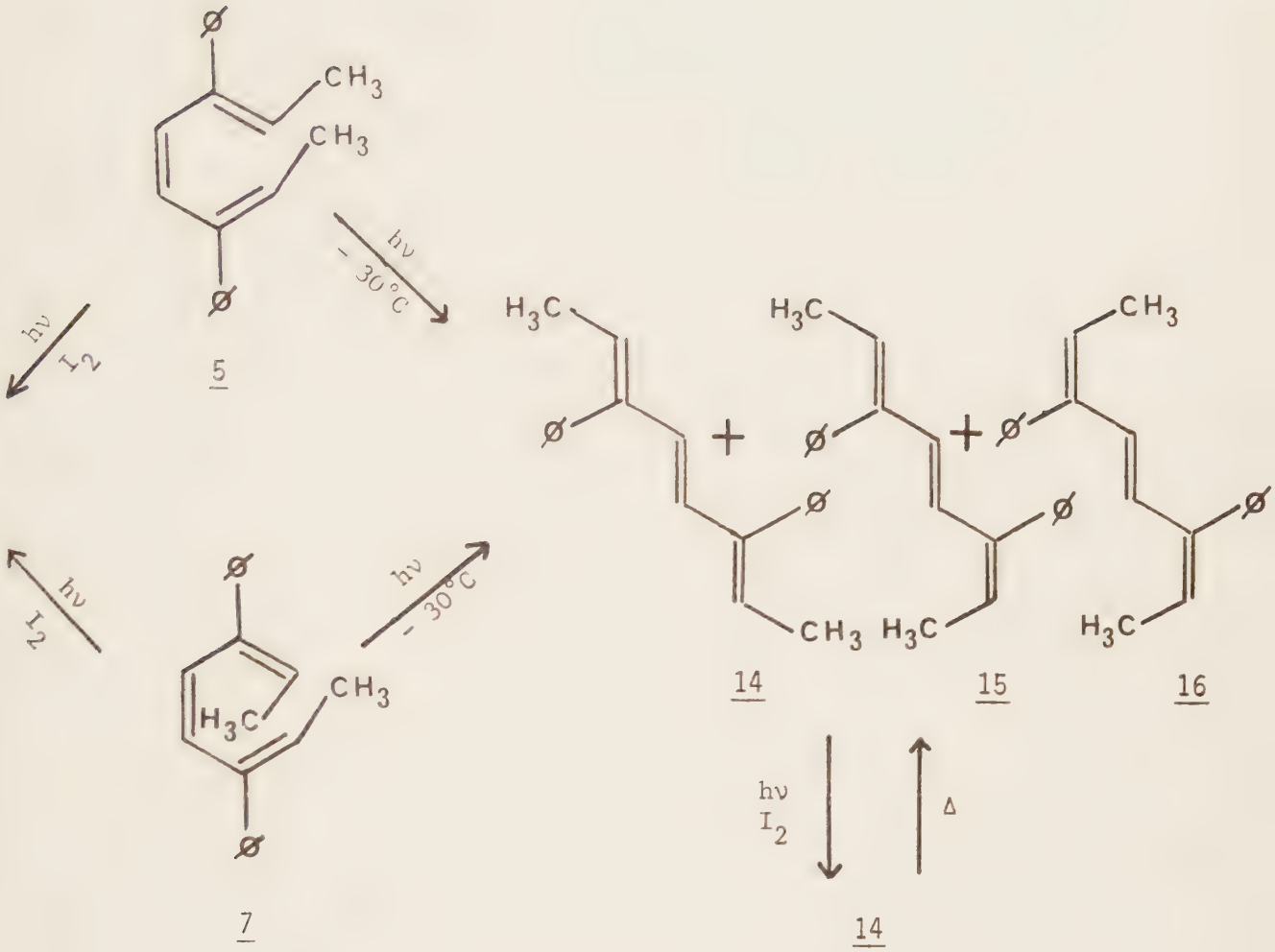
La substitution en *para* d'un des groupements phényle du diester *trans* (3)par un méthyle ou un chlore ne modifie pas le résultat de l'isomérisation *cis-trans* éthylénique. Dans cette mesure, nous avons tiré des arguments supplémentaires pour l'interprétation des spectres de RMN des hexatriènes : en effet, chez le triène *para*-chloré le plus stable thermiquement (*cis,trans,cis*), les deux hydrogènes éthyléniques en α des méthoxycarbonyles sont dédoublés en deux singulets (à 5,85 et 5,90 ppm), ce qui permet de les différencier des deux hydrogènes centraux qui absorbent simultanément à 7,82.

2. Cas des dérivés diméthylés

En série diméthylée, nous retrouvons des résultats sensiblement analogues à ceux obtenus en série diméthoxycarbonylée.

Les deux produits primaires 5 et 7 qui ont un maximum d'absorption UV vers 250 nm, ne sont pas touchés par irradiation prolongée avec un arc à vapeur de mercure haute pression, en filtrant par du verre, mais si on les irradie à - 30°C, à 254 nm, on observe une modification du spectre UV et on obtient probablement un mélange des diméthyl-hexatriènes à double liaison centrale *trans* 14, 15 et 16.

Si par contre on irradie ces produits primaires en présence de traces d'iode, avec un arc à vapeur de mercure haute pression, en filtrant par du verre, il apparaît en UV une structure fine centrée vers 272 nm. Le composé obtenu est très probablement le triène *tout-trans* 14.



Cette structure repose sur les arguments suivants :

. en UV il présente une structure fine avec trois pics principaux à 283, 272 et 262 nm (éther) avec des coefficients d'extinction de 26000, 30000 et 25000;

. en RMN il a les caractéristiques suivantes (δ ppm, $CDCl_3$) 2 CH_3 identiques à 1,52 (doublet J=7 Hz) ; 2 H éthyléniques terminaux à 5,53 (quadruplet J=7 Hz) ; 2 H éthyléniques centraux à 5,96 (singulet); 10 H aromatiques entre 7,1 et 7,6 (massif).

Par comparaison de ce spectre de RMN avec ceux des triènes diméthylés 5 et 7 et diméthoxycarbonylés 2,10,11 et 12, on peut déduire que le phényle est très probablement en *cis* du groupement méthyle.

En effet, pour les produits primaires 5 et 7, lorsque phényle et méthyle sont en *cis*, on a un déplacement chimique de 1,47 pour le méthyle, qui passe à 1,72 ou 1,74 lorsqu'ils sont en *trans*. D'autre part, on observe, pour tous ces triènes (5,7,2,10,11 et 12), que lorsque phényle et méthyle (ou méthoxycarbonyle) sont en *trans*, le phényle se présente comme un singulet, et quand ils sont en *cis*, le phényle absorbe sous forme d'un multiplet. Ce phénomène semble assez général et il a été observé très souvent dans le cas de configurations du même type.

Le triène 14 est très instable thermiquement : à température ordinaire, en solution, il se transforme rapidement en un mélange de trois triènes à jonction centrale *trans* 14,15 et 16. Ces trois isomères sont également très instables à la lumière ultraviolette et l'on ne peut obtenir leur mélange (par irradiation à froid des triènes primaires) sans une quantité très importante d'impuretés, qui sont probablement des polymères.

Cependant, une brève irradiation de ce mélange en présence de traces d'iode permet d'observer par UV et par RMN une isomérisation en triène *tout-trans* 14.

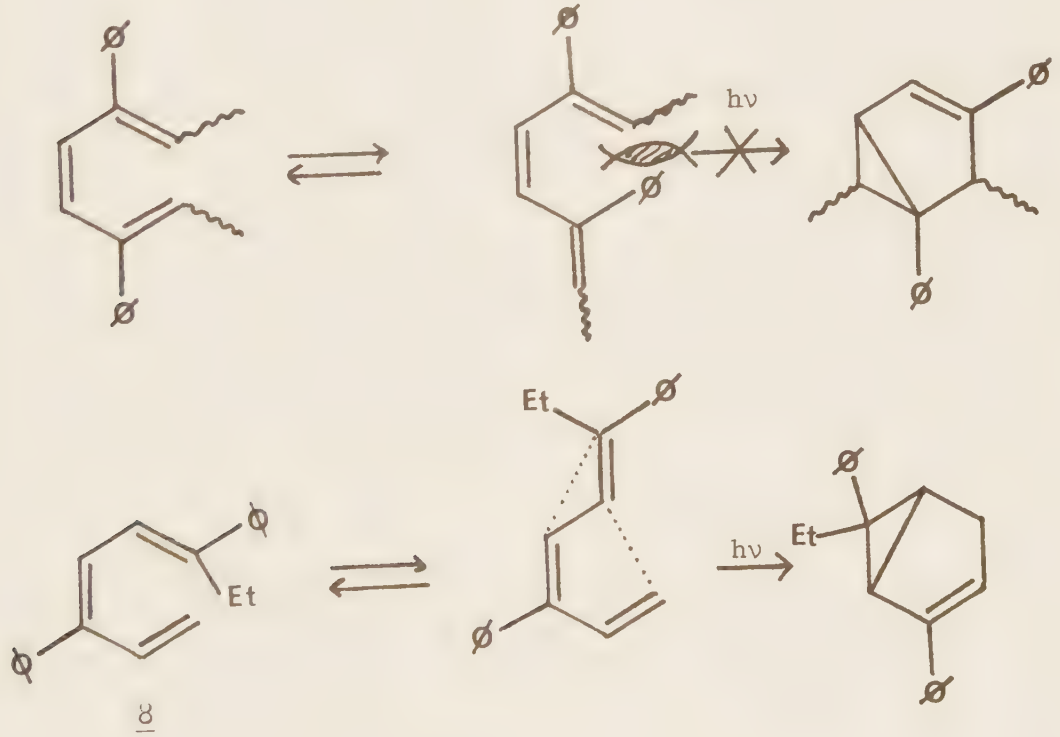
3. Discussion

Les seules réactions photochimiques observées dans le cas des composés diphényl-2,5 hexatriéniques-1,3,5 semblent être des isomérisations *cis-trans* éthyléniques. S'il est admis (60) que ces isomérisations ont lieu à partir d'un état excité triplet, par contre, il est généralement très difficile de déterminer si elles touchent toutes les doubles liaisons simultanément ou non, et dans ce cas de savoir laquelle est isomérisée la première (61,62).

Chez nos composés, il semble que l'isomérisation autour de la double liaison centrale soit plus rapide. En effet, les seuls triènes à double liaison centrale *cis* que nous ayons pu mettre en évidence sont les produits primaires d'ouverture des diènes, et le mélange en équilibre photostationnaire obtenu ne contient que des triènes *trans*-centraux.

Nous n'avons pas observé de réversibilité photochimique triène ⇄ cyclohexadiène, permise par un processus conrotatoire, qui semble avoir été relevée par certains auteurs (15,31,36-38). Une telle situation peut s'expliquer par le fait que les triènes primaires obtenus sont très réactifs, et que par absorption d'un photon, ils s'isomérisent rapidement autour de la double liaison centrale pour conduire à des triènes *trans*-centraux chez lesquels la cyclisation n'est plus possible.

Les hexatriènes étudiés ci-dessus ne donnent pas lieu non plus à des cycloadditions [4+2] internes. Il est probable que la raison en est l'interaction forte qui résulterait d'une conformation dans laquelle l'une des doubles liaisons terminales serait en *s-trans*, conformation apparemment nécessaire pour conduire à une cyclisation croisée (voir ci-dessous) : on voit se développer une contrainte entre le phényle et l'autre extrémité du triène, qui doit être nettement défavorable.



8 17

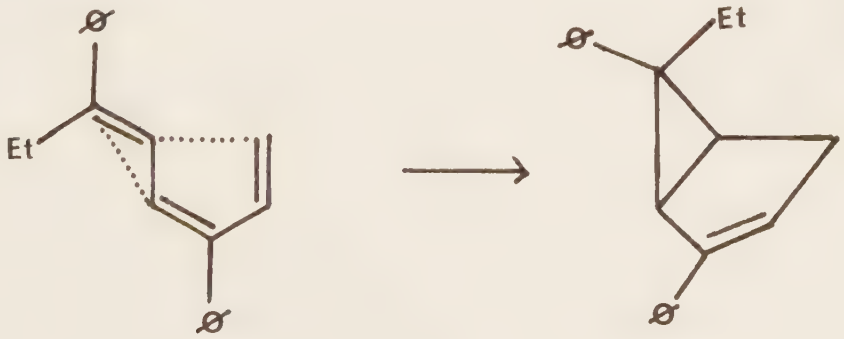
Il semble enfin que l'on n'observe pas de réarrangement sigmatropique photochimique des triènes diméthylés, alors que deux types de migrations d'hydrogènes par voie photochimique semblent relativement faciles (migrations [1,7] ou [1,5]. Cependant, les résultats obtenus avec ces composés ne sont pas assez nets pour nous permettre d'écarter une telle hypothèse, notamment dans la mesure où ces migrations pourraient être suivies d'autres réactions, telles qu'une cycloaddition [4+2] par exemple.

B. Isomérisation en bicyclo [3.1.0] hexène.

Certains hexatriènes donnent aisément lieu à des réactions de photocyclisation conduisant à des bicyclo [3.1.0] hexènes (10,15,38-42). Ces réactions peuvent être considérées comme des cycloadditions internes concertées [4+2] d'un système butadiénique sur un éthylénique. Ce type de cycloaddition photochimique peut, d'après les règles de WOODWARD-HOFFMANN, être soit [4 π *s* + 2 π *a*] soit [4 π *a* + 2 π *s*].

Le diphényl-3,6 octatriène-1,3,5 (8) donne uniquement une réaction de ce type et l'on n'observe pas d'isomérisation *cis-trans* éthylénique.

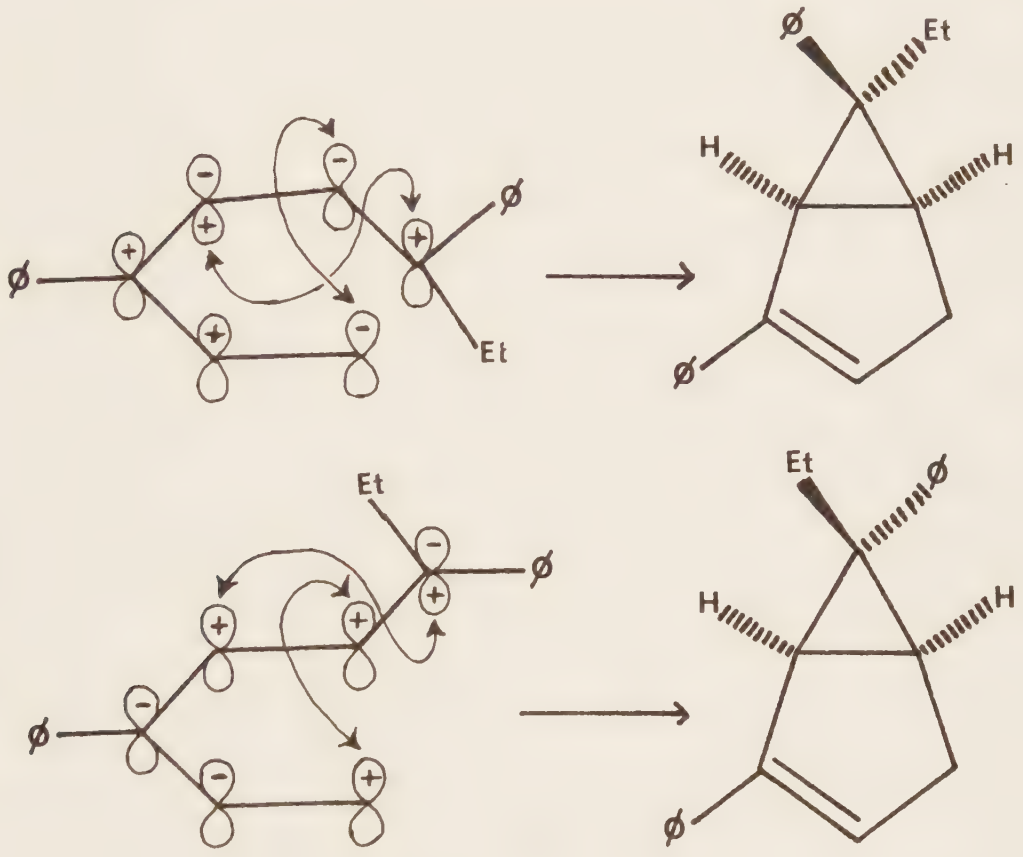
Par irradiation de ce composé en solution 4.10^{-3} M dans l'éther, sous barbotage d'azote, à l'aide d'un arc à vapeur de mercure haute pression, en filtrant par du "Pyrex", nous obtenons quantitativement un nouveau composé, le diphényl-2,6 éthyl-6 bicyclo [3.1.0] hexène-2 (17)



8 17

Il existe actuellement un certain nombre d'exemples de ce type de cycloaddition (10,15,38-42). Il est remarquable que dans tous les cas, y compris celui que nous décrivons, c'est le cyclopropane le plus substitué qui se forme (la double liaison terminale la plus substituée réagissant comme système à deux électrons). Il faut donc conclure à la régiospécificité de cette cycloaddition.

Le deuxième degré de spécificité, à savoir le choix entre les modes ($4\pi s + 2\pi a$) ou ($4\pi a + 2\pi s$) permis par la symétrie, ne peut être établi expérimentalement que plus difficilement.



D'après FUKUI (63), c'est le processus ($4\pi s + 2\pi a$) qui doit être favorisé . Cet auteur indique en effet que le recouvrement d'orbitales doit se faire entre quatre lobes de même signe (on ne doit pas faire recouvrir les lobes (-) de C_1 et C_5 et les lobes (+) de C_4 et C_6, ce qui correspondrait au processus ($4\pi a + 2\pi s$).

Le seul exemple, à notre connaissance, à propos duquel la stéréochimie du dérivé bicyclique a pu être déterminée précisément, a été décrit récemment par PADWA et CLOUGH (42) et confirme cette hypothèse : le processus ($4\pi_s + 2\pi_a$) est le seul observé.

Si nous n'obtenons qu'un seul isomère, donc un seul type de cycloaddition (on n'observe en RMN qu'un seul pic éthyle), il ne nous a pas été possible d'en déterminer avec certitude la stéréochimie.

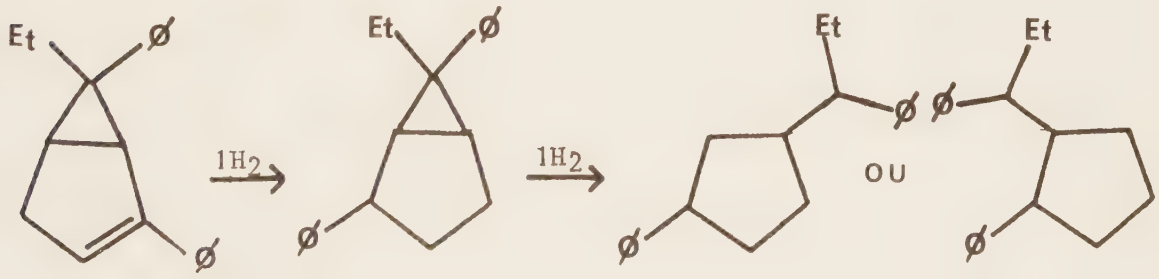
La structure du photoisomère 17 repose sur les arguments suivants :

. il absorbe en UV à 264 nm dans l'éthanol (ε=12000), ce qui est compatible avec la présence d'un motif styrène conjugué avec un cyclopropane;

. son spectre de RMN (en δ ppm, CCl_4) indique la présence d'un seul hydrogène éthylénique à 5,9 légèrement couplé. On observe également la présence d'un éthyle (triplet à 0,67 et quadruplet à 1,47 ; J=7 Hz). L'attribution des deux hydrogènes cyclopropaniques(l'un à 1,8, l'autre vers 2,5) est en accord avec celle donnée par PADWA et CLOUGH (42) pour des composés analogues;

. sur le spectre de masse (M^+ = 260) on observe des pics correspondant à l'arrachement d'un éthyle, d'un phényle plus un éthyle, ainsi que la présence d'ions phénylcyclopentadiène et pentadiène ;

. par hydrogénation catalytique, on peut fixer sélectivement un équivalent d'hydrogène (hydrogénation de la double liaison) ou deux (hydrogénolyse du cyclopropane).



17 18 19 20

Le composé obtenu après hydrogénation totale possède très probablement la structure 19 ou 20 ; en effet, si le spectre de RMN est difficile à interpréter, le spectre de masse donne des pics intenses correspondant à des fragments $C_6H_5\overset{+}{C}HC_2H_5$ et $(M-C_6H_5CHC_2H_5)^+$.

Nous observons donc une rupture du cyclopropane (par hydrogénolyse) en α du carbone portant le phényle. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par SCHULTZ (64) pour l'hydrogénolyse de dérivés cyclopropaniques substitués (obtention d'un mélange 1:1 des deux isomères dans le cas d'un composé parfaitement symétrique). Nous avons également observé ce genre de coupure par hydrogénolyse dans le cas d'autres composés (cf.chapitre IV).

. Des essais de coupure de la double liaison par oxydation, soit par ozonolyse suivie d'oxydation ou de réduction catalytique, soit par action d'un mélange permanganate-periodate, n'ont pas permis d'obtenir le céto-acide (ou le céto-aldéhyde) cyclopropanique attendu, et les produits obtenus n'ont pu être identifiés.

CONCLUSION

Nous avons, dans ce chapitre, mis en évidence la très grande réactivité des produits primaires obtenus par ouverture photochimique des cyclohexadiènes-1,3. Ces hexatriènes-1,3,5 peuvent en effet subir à leur tour des transformations photochimiques ou thermiques variées.

L'étude des réactions thermiques nous a permis de vérifier qu'elles sont régies par les règles de conservation de symétrie des orbitales de WOODWARD-HOFFMANN. Nous avons observé deux types de réactions: électrocyclisation en composé cyclohexadiénique ou migration sigmatropique d'hydrogène, dont les constantes d'activation ont été déterminées. Après nous être assurés de la structure des produits obtenus, nous avons tenté d'expliquer cette différence de comportement de composés très voisins : la présence de groupements méthyle en bout de chaîne sur les hexatriènes étudiés semble être défavorable à l'électrocyclisation mais elle permet une réaction apparamment très facile, la migration sigmatropique [1,7] d'hydrogène.

Photochimiquement, nous avons également observé deux types de réactions : isomérisation *cis-trans* éthylénique ou cycloaddition interne [4+2] en bicyclo [3.1.0] hexène, et la stéréochimie des composés ainsi obtenus a été déterminée. Nos résultats montrent qu'il est très difficile de prévoir quel type de réaction sera favorisé, nous nous sommes cependant attachés à en donner une interprétation aussi générale que possible en nous intéressant en particulier à la conformation privilégiée des triènes étudiés.

PARTIE EXPERIMENTALE

Cyclisation disrotatoire du diphényl-3,6 *cis,cis,trans*-octatriène,2,4,6 dioate de méthyle (2)*

Plusieurs échantillons de mélanges d'irradiation partielle triène 2 / diène 1 (environ 70:30) sont préparés (cf.chapitre précédent) et conservés au congélateur. Dès sa mise en solution dans $CDCl_3$ on enregistre le spectre de RMN d'un échantillon qui est alors placé dans un bain thermorégulé. Des spectres sont enregistrés à intervalles de temps déterminés (on enregistre uniquement l'intégration pour ne pas perturber la cinétique). Le triène *cis,cis,trans* (2) présent peut être très facilement dosé à partir de l'intégration des différents signaux des méthoxycarbonyles. De même le dosage du diène *trans* 3 formé est aisé par intégration soit du signal des méthoxycarbonyles, soit de celui des deux hydrogènes tertiaires.

Migration sigmatropique [1,7] thermique d'hydrogène chez les triènes 5 et 7

Les triènes 5 et 7 préparés selon le mode expérimental décrit dans le chapitre précédent sont conservés dans de la "carboglace". On suit le même mode opératoire que précédemment, excepté l'utilisation en température variable de l'appareil de RMN. Le triène présent est aisément dosé d'après

. . . . . .

*Cette étude cinétique a été réalisée sur "VARIAN A60 A", grâce à l'obligeance du Professeur DABARD (Faculté des Sciences de RENNES) que nous remercions.

l'intégration des signaux méthyle, et la formation du triène réarrangé 8 est suivie par l'intégration du triplet ou du quadruplet de l'éthyle obtenu.

Diphényl-3,6 *cis,cis*-octatriène-1,3,5 (8)

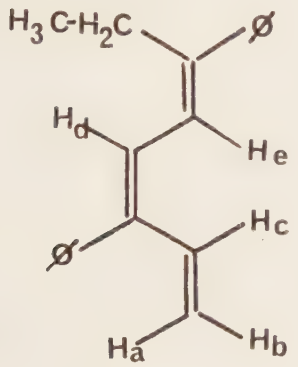
Solide blanc F = 53-54°C

Analyse : $C_{20}H_{20}$

Calc.% :	C : 92,26	H : 7,74
Tr. :	91,89	7,83

Spectre UV : λ_{max}^{EtOH} = 320 et 235 nm (ε = 33500 et 14500)

Spectre de RMN (δ ppm, $CDCl_3$ + C_6D_6, VARIAN HA 100)



1 éthyle (triplet à 0,97 et quadruplet à 2,60 J=7 Hz) ; HA = 5,1 ; HB = 5,22 ; HC = 6,98 ; HD = 6,42 ; HE = 6,78.

J_{AB} = 2 Hz ; J_{BC} = 11 Hz ; J_{AC} = 17 Hz ; J_{DE} = 12 Hz ; J_{CD} = 1 Hz ; J^5_{AD} = 0,75 Hz ; J^5_{BD} = 2 Hz ; J_{E-CH_2} = 0,5 Hz.

Ozonolyse de 8 et identification des produits formés

On fait barboter à température ordinaire un courant d'oxygène ozonisé fourni par un appareil de type "OZONAIR LABO 60" dans une solution de 200 mg de 8 dans 50 cm^3 de chloroforme et 1 cm^3 de pyridine, pendant une durée double de celle déterminée par le calcul. Un second barboteur contenant soit KI en solution acétique, soit une solution de dimédone est connecté à celui qui contient la solution.

Après concentration de la solution ozonisée à la moitié de son volume initial, on lui ajoute 3,5 cm^3 d'acide acétique, 3,5 cm^3 d'acétate d'éthyle et 0,5 cm^3 d'H_2O_2 à 110 volumes, et on chauffe une heure à reflux, sous agitation magnétique. Après refroidissement et addition d'eau, la phase aqueuse est séparée de la phase organique.

Dans la phase aqueuse on caractérise les ions oxalate par formation d'un précipité d'oxalate de calcium (64 mg). Ce précipité est dissous dans HCl 4N et l'on caractérise, par addition de 2 gouttes de nitrate de zirconyle et 2 gouttes d'alizarine S (65), la présence d'ions oxalate (virage du rouge au jaune du réactif).

Dans la phase organique, on sépare de l'acide benzoïque (40 mg) et de la propiophénone (60 mg) par chromatographie sur plaques préparatives et on les identifie par comparaison avec des échantillons authentiques.

Caractérisation du formaldéhyde

- A une solution de 100 mg de triène 8 ozonisé à - 20°C, on ajoute du réactif de schiff désactivé par addition de HCl, et on obtient aussitôt une coloration rouge caractéristique de la présence de formaldéhyde (66).

- Dans la solution aqueuse saturée de dimédone placée à la sortie du barboteur contenant le triène 8, il se forme quelques cristaux (F=191°C) identiques à ceux obtenus avec un échantillon authentique de formaldéhyde.

Diphényl-3,6 octane (9)

Une microhydrogénation, effectuée sur 100 mg de triène 8 dissous dans 60 cm^3 d'acétate d'éthyle, en présence de 20 mg de palladium à 10% sur $BaSO_4$, conduit, après fixation de 3 équivalents d'hydrogène (100,1% de la théorie) à un composé saturé.

Après filtration et évaporation du solvant, le résidu est chromatographié sur colonne d'alumine, pour donner quantitativement un mélange *thréo-érythro* de diphényl-3,6 octane(9).Il s'agit d'un composé liquide.

Analyse : $C_{20}H_{26}$

Calc.% :	C :	90,16	H :	9,84
Tr. :		90,25		9,98

Spectre de RMN (δ ppm, $CDCl_3$)

6 H (2 CH_3) à 0,67 (triplet dédoublé J=7 Hz) ; 8 H (4 CH_2) entre 1,2 et 1,7 (massif) ; 2 H (tertiaires) entre 2 et 2,5 (massif) ; 10 H (aromatiques) entre 6,9 et 7,5 (massif).

Irradiation totale du diphényl-3,6 cyclohexadiène-3,5 *cis*-dicarboxylate-1,2 de méthyle (1)

175 mg de diène 1 sont dissous dans 350 cm^3 d'éther (solution $1,5.10^{-3}$ M) et la solution, préalablement désoxygénée par passage d'un courant d'azote, est placée dans une fiole de verre et irradiée avec un arc à vapeur de mercure haute pression "Hanau Q 81" se trouvant à l'extérieur de la fiole. L'ensemble est refroidi extérieurement par circulation d'eau froide. Au bout de 3h30 d'irradiation on obtient un équilibre photostationnaire, il ne reste plus de diène dans le milieu. Après évaporation du solvant et lavage à l'éther de pétrole, on obtient 163 mg (Rdt = 92%) de cristaux blancs qui constituent un mélange de trois photoisomères du diène (10,11 et 12).

Séparation du mélange d'isomères du diphényl-3,6 octatriène-2,4,6 dioate de méthyle

Cette séparation se fait par chromatographie sur colonne. Elle s'est avérée la meilleure en utilisant un adsorbant (alumine de pH 6 ou gel de silice, 0,05-0,20 mm) contenant 20% de nitrate d'argent. Les isomères sont élués avec un mélange benzène-cyclohexane (8:92 avec l'alumine et 60:40 avec le gel de silice). L'isomère 10(*cis,trans,cis*)est élué le premier, suivi de 11(*cis,trans,trans*),puis de 12(*tout-trans*).

Diphényl-3,6 *cis,trans,cis*-octatriène-2,4,6 dioate de méthyle (10)

Solide blanc F = 228°C.

Analyse : $C_{22}H_{20}O_4$

Calc.% :	C : 75,84	H : 5,79	O : 18,37
Tr. :	75,80	5,89	18,25

Spectre UV : λ_{max}^{THF} = 318 nm (ε = 28000).

Spectre IR : 1705, 1600, 1245, 1160, 1010-1001-992, 879, 770 et 698 cm^{-1}.

Spectre de RMN : (δ ppm, $CDCl_3$) : 6 H à 3,64 (singulet) ; 2 H à 5,87 (singulet); 10 H à 7,41 (singulet) ; 2 H à 7,82 (singulet).

Diphényl-3,6 *cis,trans,trans*-octatriène-2,4,6 dioate de méthyle (11)

Solide blanc F = 146°C.

Analyse : $C_{22}H_{20}O_4$

Calc.% :	C : 75,84	H : 5,79
Tr. :	75,97	5,64

Spectre UV : λ_{max}^{THF} = 312 nm (ε = 33000)

Spectre IR : 1710, 1600, 1432, 1370, 1310, 1242, 1156, 1001, 877, 825, 775 et 700 cm^{-1}.

Spectre de RMN (δ ppm, $CDCl_3$) : 3 H à 3,54 (singulet) ; 3 H à 3,62 (singulet) ; 1 H à 5,81 (singulet) ; 1 H à 5,96 (singulet) ; 2 H couplés en AB à 6,50 et 7,63 (J=16 Hz) ; 10 H entre 7 et 7,5 (massif).

Diphényl-3,6 *trans,trans,trans*-octatriène-2,4,6 dioate de méthyle (12)

Solide blanc F = 165°C.

Analyse : $C_{22}H_{20}O_4$

Calc.% :	C :	75,84	H :	5,79
Tr. :		76,06		5,72

Spectre UV : λ_{max}^{THF} = 307 nm (ε = 41000).

Spectre IR : 1725, 1610-1600, 1430, 1385, 1235, 1140, 780 et 702 cm^{-1}.

Spectre de RMN (δ ppm, $CDCl_3$) : 6 H à 3,52 (singulet) ; 2 H à 5,89 (singulet) ; 2 H à 6,29 (singulet) ; 10 H entre 7 et 7,5 (massif).

Irradiation des triènes isomères 10,11 et 12 à 312 nm

A la sortie d'un monochromateur "Bausch et Lomb" à haute intensité réglé sur 310 nm (bande passante 20 nm), on place une cuve de quartz de 50 mm de parcours optique contenant une solution de 1 mg de triène dans 20 cm^3 d'éther ($1,5.10^{-4}$ M), et on suit l'évolution de la réaction par UV. L'équilibre photostationnaire constitué par le mélange des trois triènes isomères 10,11 et 12 est atteint au bout de 13 mn d'irradiation. Avec le triène *cis,trans,cis* (10), nous avons vérifié, à l'échelle préparative, que le mélange obtenu est identique à celui que l'on obtient par irradiation du diène 1.

Irradiation du produit primaire 2 en présence de traces d'iode

Après 30 mn d'irradiation du diène *cis* 1, on ajoute 1 mg d'iode et on irradie 2 à 3 mn. Le solvant est évaporé et, par chromatographie sur colonne d'alumine du mélange cristallisé obtenu, on isole 30% environ de diphényl-3,6 cyclohexadiène-3,5 *trans*-dicarboxylate de méthyle (3) (provenant de l'isomérisation sur la colonne du diester *cis* 1 et 70% de triène *cis,trans,cis* (10).

Diphényl-3,6 *cis,trans,cis*-octatriène-2,4,6 dioate de méthyle (10)

1. Irradiation du mélange obtenu par irradiation totale du diester *cis* (ou *trans*) en présence de traces d'iode.

A 100 mg de mélange dissous dans 200 cm^3 d'éther (solution $1,5.10^{-3}$ M) on ajoute 0,6 à 0,7 mg d'iode et on irradie en filtrant soit par du verre ordinaire, soit par du "Pyrex". Très rapidement l'absorption UV se déplace de 305 à 315 nm (éther) où elle se stabilise en moins de 5 mm d'irradiation. L'iode est éliminé par lavage au thiosulfate de sodium, la phase éthérée séchée sur $MgSO_4$, et le solvant évaporé. On obtient le triène 10 avec un rendement quantitatif (lavage avec MeOH).

2. Equilibration thermique du mélange en présence d'iode

100 mg de mélange sont dissous dans 200 cm^3 de benzène dans un ballon rodé, et la solution est chauffée à reflux en présence de 0,7 mg d'iode pendant 10 mn. En opérant comme précédemment, on obtient le triène 10 avec un rendement quantitatif.

Diphényl-3,6 octanedioate-1,8 de méthyle (13)

Une microhydrogénation effectuée sur 100 mg de composé 10 dissous dans 100 cm^3 d'acétate d'éthyle, en présence de 10 mg de palladium à 10%

sur sulfate de baryum, conduit, après fixation de 3 équivalents d'hydrogène par molécule (fixation de 99,5% de la théorie) à un composé saturé. Après filtration et évaporation du solvant, le composé est lavé au méthanol. On obtient alors 92,5 mg (Rdt = 99%) de cristaux blancs de diphényl-3,6 octanedioate-1,8 de méthyle (13).

F = 105°C. (recristallisation dans MeOH)

Analyse : $C_{22}H_{26}O_4$

Calc.% :	C : 74,55	H : 7,39	O : 18,06
Tr. :	74,67	7,51	17,87

Spectre UV : structure fine λ_{max}^{EtOH} = 267, 263, 258, 254, 247 et 243 nm (ε = 250, 354, 460, 375, 276 et 200).

Spectre IR : 1725, 1450-1430, 1210, 764-757 et 695 cm^{-1}.

Spectre de RMN (δ ppm, $CDCl_3$) : 4 H secondaires vers 1,5 (massif) ; 4 H en α d'un méthoxycarbonyle vers 2,5 (massif) ; 2 H tertiaires vers 3,0 (massif) ; 6 H ester à 3,51 et 3,53 (2 singulets) ; 10 H aromatiques vers 7,22 (massif).

Il s'agit d'un mélange d'isomères *érythro-thréo* en proportions 64:36.

Irradiation du diphényl-3,6 cyclohexadiène-3,5 *trans*-dicarboxylate-1,2 de méthyle (3)

1. Irradiation à des longueurs d'onde supérieures à 310 nm

Un arc à mercure haute pression "Hanau Q 81", gainé par du "Pyrex" est immergé dans une solution de 200 mg de diester *trans* 3 dans 400 cm^3 d'éther ($1,5.10^{-3}$ M), avec refroidissement extérieur par circulation d'eau froide et désoxygénation par barbotage d'azote. L'équilibre photostationnaire (absorption vers 305 nm) est atteint au bout de 4 heures.

Après évaporation du solvant, on obtient 180 mg (Rdt = 90%) de cristaux blancs qui constituent un mélange de 3 photoisomères du diène *trans* (10,11 et 12), identique à celui obtenu en irradiant le diène *cis* 1.

2. Irradiation à des longueurs d'onde supérieures à 330 nm

On utilise le même arc qui est placé cette fois à l'extérieur d'une fiole de verre contenant une solution de 175 mg de diène dans 350 cm^3 d'éther ($1,5.10^{-3}$ M). L'équilibre photostationnaire est atteint au bout de 18 heures et l'on obtient, avec un rendement de 90%, le même mélange cristallisé que précédemment.

Irradiation du phényl-3 *para*-tolyl-6 cyclohexadiène-3,5 *trans*-dicarboxylate-1,2 de méthyle (3b)

L'irradiation a lieu dans les mêmes conditions que pour le dérivé non substitué 3a (longueurs d'onde supérieures à 310 nm seules utilisées).

Tout le diène a disparu au bout de 2h d'irradiation et l'on observe une absorption vers 305 nm en UV. Après évaporation du solvant, on obtient 184 mg (Rdt = 92%) de cristaux blancs. En ajoutant 0,5 mg d'iode et en irradiant 2 ou 3 mn, il se forme le phényl-3 *para*-tolyl-6 *cis,trans,cis*-octatriène-2,4,6 dioate-1,8 de méthyle avec un rendement quantitatif.

F = 207°C.

Analyse : $C_{23}H_{22}O_4$

Calc.% :	C : 76,22	H : 6,12	O : 17,66
Tr. :	76,21	6,33	17,94

Spectre UV : λ_{max}^{THF} = 320 nm (ε = 27000)

Spectre IR : 1710, 1600, 1432, 1370, 1310, 1242, 1156, 1001, 877, 825, 775 et 700 cm^{-1}.

Spectre de RMN (δ ppm, $CDCl_3$) : 3 H (méthyle) à 2,43 (singulet) ; 3 H (ester) à 3,66 (singulet) ; 3 H (ester) à 3,70 (singulet) ; 2 H éthyléniques en α

d'un carboxyméthyle à 5,81 (singulet) ; 4 H aromatiques à 7,32 (singulet) ; 5 H aromatiques à 7,48 (singulet) ; 2 H vinyliques à 7,88 (singulet).

Irradiation du *para*-chlorophényl-3 phényl-6 cyclohexadiène-3,5 *trans*-dicarboxylate-1,2 de méthyle 3c

Ce diène, irradié dans les mêmes conditions que son homologue 3b disparaît totalement au bout de 2h45 mn. Après évaporation du solvant, on obtient 186 mg de cristaux blancs (Rdt = 93%). Par irradiation de ce mélange en présence d'iode, on obtient le *para*-chlorophényl-3 phényl-6 *cis,trans,cis*-octatriène-2,4,6 dioate-1,8 de méthyle avec un rendement quantitatif.

F = 191°C.

Analyse : $C_{22}H_{19}O_4Cl$

Calc.% :	C : 69,02	H : 5,00	O : 16,72	Cl : 9,26
Tr. :	69,29	5,19	16,58	9,25

Spectre UV : λ_{max}^{THF} = 319 nm (ε = 28000)

Spectre IR : 1710, 1605, 1242, 1227, 1000, 877, 830 et 698 cm^{-1}.

Spectre de RMN (δ ppm, $CDCl_3$) : 3 H ester à 3,62 (singulet) ; 3 H ester à 3,66 (singulet) ; 2 H éthyléniques en α d'un méthoxycarbonyle à 5,85 (singulet) et 5,90 (singulet) ; 9 H aromatiques à 7,39 et 7,44 (singulets); 2 H éthyléniques centraux à 7,82 (singulet).

Para-chlorophényl-3 phényl-6 *trans,trans,trans*-octatriène-2,4,6 dioate-1,8 de méthyle

Ce composé a été obtenu par chromatographie sur colonne de gel de silice-nitrate d'argent (20% de $AgNO_3$) du mélange d'irradiation.

F = 141°C.

Analyse : $C_{22}H_{19}O_4Cl$

Calc.% :	C : 69,02	H : 5,00	O : 16,72	Cl : 9,26
Tr. :	69,32	5,00	16,65	9,38

Spectre UV : λ_{max}^{THF} : 306 nm

Spectre IR : 1720, 1613, 1595, 1492, 1430, 1385, 1221, 1156, 1104, 1010, 967, 929, 877, 794 et 699 cm^{-1}.

Spectre de RMN (δ ppm, $CDCl_3$) : 6 H ester à 3,57 (singulet) ; 2 H éthyléniques en α d'un méthoxycarbonyle à 5,83 et 5,85 (singulets) ; 2 H éthyléniques centraux à 6,31 (singulet) ; 9 H aromatiques entre 7 et 7,6 (massif).

Irradiation des produits primaires 5 et 7 à froid

Ces deux triènes à jonction centrale *cis* sont irradiés à - 30°C, sous barbotage d'azote, à 254 nm, en solution éthérée $1,5.10^{-3}$ M (200 mg de triène dans 500 cm^3 d'éther) par un arc à vapeur de mercure basse pression type "Hanau NK 6/20" (ou par un arc haute pression émettant également à 254 nm).

La cinétique de la réaction est suivie par UV. On observe un déplacement du maximum d'absorption vers 270 nm où il se stabilise. Le solvant est alors évaporé à froid et le spectre de RMN du produit brut est enregistré dès la mise en solution. Le spectre est complexe, dû notamment à la présence de beaucoup de polymères, mais on relève tout de même des absorptions caractéristiques d'un mélange d'hexatriènes.

Une brève irradiation en présence d'iode du mélange permet d'observer en UV l'apparition d'une structure fine correspondant au triène *tout-trans* 14 et en RMN l'intensification des absorptions dues à ce composé.

Irradiation des produits primaires en présence de traces d'iode

Après irradiation à froid d'une solution éthérée de 100 mg de diène *cis* 4 ou *trans* 6 dans 100 cm^3 d'éther avec un arc à vapeur de mercure haute pression "Philips SP 500" (filtre de verre ordinaire) jusqu'à disparition totale du diène, on ajoute 1 mg d'iode et on irradie avec un arc haute pression "Hanau Q 81" en filtrant par du verre, pendant 5 mn.

L'iode est éliminé par lavage au thiosulfate, et la solution éthérée, après lavage à l'eau, est séchée sur $MgSO_4$. Après évaporation du solvant sous pression réduite, sans chauffer, et lavage du résidu au méthanol, on obtient des cristaux blancs de diphényl-3,6 *trans,trans,trans*-octatriène-2,4,6 (14).

Décomposition à partir de 60°C.

Analyse : $C_{20}H_{20}$

Calc.% :	C :	92,26	H :	7,74
Tr. :		91,85		7,57

Spectre UV : structure fine $\lambda_{max}^{éther}$ = 283, 272 et 268 nm (ε = 26000,30000, 25000).

Spectre de RMN (δ ppm, $CDCl_3$) : 6 H (2 CH_3) à 1,52 (doublet J=7 Hz) ; 2 H à 5,53 (quadruplet J=7 Hz) ; 2 H à 5,96 (singulet) ; 10 H entre 7,1 et 7,6 (massif).

Ce triène est instable à la chaleur, à la lumière et à l'air.

Equilibration thermique du diphényl-3,6 *trans,trans,trans*-octatriène-2,4,6 (14)

Ce composé 14 est laissé dans le tube de RMN, en solution dans $CDCl_3$, à température de l'ordre de 30°C. On peut suivre, en fonction du temps, la modification du spectre de RMN jusqu'à un état d'équilibre atteint après quelques heures. On observe alors (spectre enregistré sur JEOL C 60 HL) quatre doublets dans la région des méthyles éthyléniques, à 1,48, 1,51, 1,66 et 1,71 (J=7 Hz). Les hydrogènes éthyléniques terminaux forment un multiplet

centré vers 5,66 et on note deux singulets à 5,86 et 6,20 correspondant aux hydrogènes éthyléniques centraux.

Diphényl-2,6 éthyl-6 bicyclo [3.1.0] hexène-2 (17)

Une solution de 250 mg de triène 8 dans 250 cm^3 d'éther (4.10^{-3} M) est irradiée sous barbotage d'azote par un arc à vapeur de mercure haute pression "Hanau Q 81" gainé de pyrex. L'absorption UV à 320 nm due à ce triène disparaît, et le solvant est évaporé. On obtient après chromatographie sur colonne de gel de silice (éluant pentane) 220 mg environ (Rdt = 84%) de diphényl-2,6 éthyl-6 bicyclo [3.1.0] hexène-2(17).
Liquide incolore.

Analyse : $C_{20}H_{20}$

Calc.% :	C :	82,26	H :	7,74
Tr. :		82,35		7,73

Spectre UV : λ_{max}^{EtOH} = 264 nm (ε = 12000)

Spectre de RMN (δ ppm, CCl_4) : 1 éthyle (triplet à 0,67 et quadruplet à 1,47 J=7 Hz) ; 1 H (cyclopropanique) à 1,8 (massif) ; 1 H (cyclopropanique)vers 2,5 (massif); 2 H (1 CH_2) à 2,6 (massif) ; 1 H (éthylénique) à 5,9 ; 10 H (aromatiques) entre 7 et 7,5 (massif).
Spectre de masse : M^+ = 260 ; autres pics principaux à 245, 232, 231, 216, 215, 203, 169, 165, 153, 141, 119, 115, 91, 77 et 65 ; 2 pics métastables à 214 (provenant sans doute des pics à 216 et 215) et à 202 (provenant sans doute des pics à 245 et 232).

Essais d'oxydation du composé 17

Ozonolyse

Des ozonolyes, suivies d'oxydation par H_2O_2 ou de réduction catalytique par du palladium en présence d'hydrogène, dans diverses conditions

expérimentales (température, solvant, durée) ne conduisent pas au composé attendu. Les produits obtenus n'ont pu être identifiés.

Oxydation par $KMnO_4/KIO_4$ (66)

Les oxydations sont réalisées en solution dans un mélange tBuOH/eau 1:1. Pour 100 mg de composé on ajoute 10 mg de $KMnO_4$, 637 mg de K_2CO_3, 710 mg de KIO_4 et on maintient sous agitation magnétique pendant des temps variables, à froid puis à chaud. On n'obtient pas non plus le cétoacide attendu.

Hydrogénation catalytique

1. Diphényl-2,6 éthyl-6 bicyclo [3.1.0] hexane (18)

Une microhydrogénation effectuée sur 100 mg de composé 17 dissous dans 60 cm^3 d'acétate d'éthyle, en présence de 20 mg de palladium à 10% sur $BaSO_4$, arrêtée après fixation d'un équivalent d'hydrogène par molécule, conduit au diphényl-2,6 éthyl-6 bicyclo [3.1.0] hexane (18) qui est chromatographié sur colonne d'alumine (éluant :pentane).
Liquide incolore.

Analyse : $C_{20}H_{22}$

Calc.% :	C : 91,55	H : 8,45
Tr. :	91,61	8,60

Spectre UV : λ_{max}^{EtOH} = 216 nm (ε = 7000)

Spectre de RMN (δ ppm, CCl_4) : 1 éthyle (triplet à 0,67 et quadruplet vers 1,45 J=7 Hz) ; 6 H entre 1,1 et 2,7 (massif) ; 1 H entre 3,5 et 4 (massif) ; 10 H (aromatiques) entre 6,8 et 7,5 (massif).

Spectre de masse : M^+ = 262, pics intenses à 233, 152, 143, 129, 121, 119, 117, 91 et 77.

2. (Phényl-1 propyl-1) phényl-2 (ou phényl-3) cyclopentane (19) ou (20)

Si on continue l'hydrogénation du composé 17 après qu'il ait fixé un équivalent d'hydrogène, on observe la fixation d'un second équivalent, et on obtient un composé (19 ou 20) qui est purifié par chromatographie sur colonne d'alumine (éluant : pentane).
Liquide incolore.

Analyse : $C_{20}H_{24}$

Calc. % :	C : 90,85	H : 9,15
Tr. :	91,02	9,39

Spectre UV : structure fine λ_{max}^{EtOH} = 267, 259 et 253 nm (ε = 370, 530, 470).

Spectre de RMN (δ ppm, CCl_4) : 1 éthyle (triplet à 0,67 et quadruplet vers 1,65 J=7 Hz) ; 8 H entre 1 et 2,5 (massif) ; 1 H entre 2,6 et 3,2 (massif) ; 10 H (aromatiques) à 6,98 et 7,04 (singulets).

Spectre de masse : M^+ = 264, pics intenses à 235, 157, 145, 144, 143, 130, 119, 91, 77 et 67.

CHAPITRE III

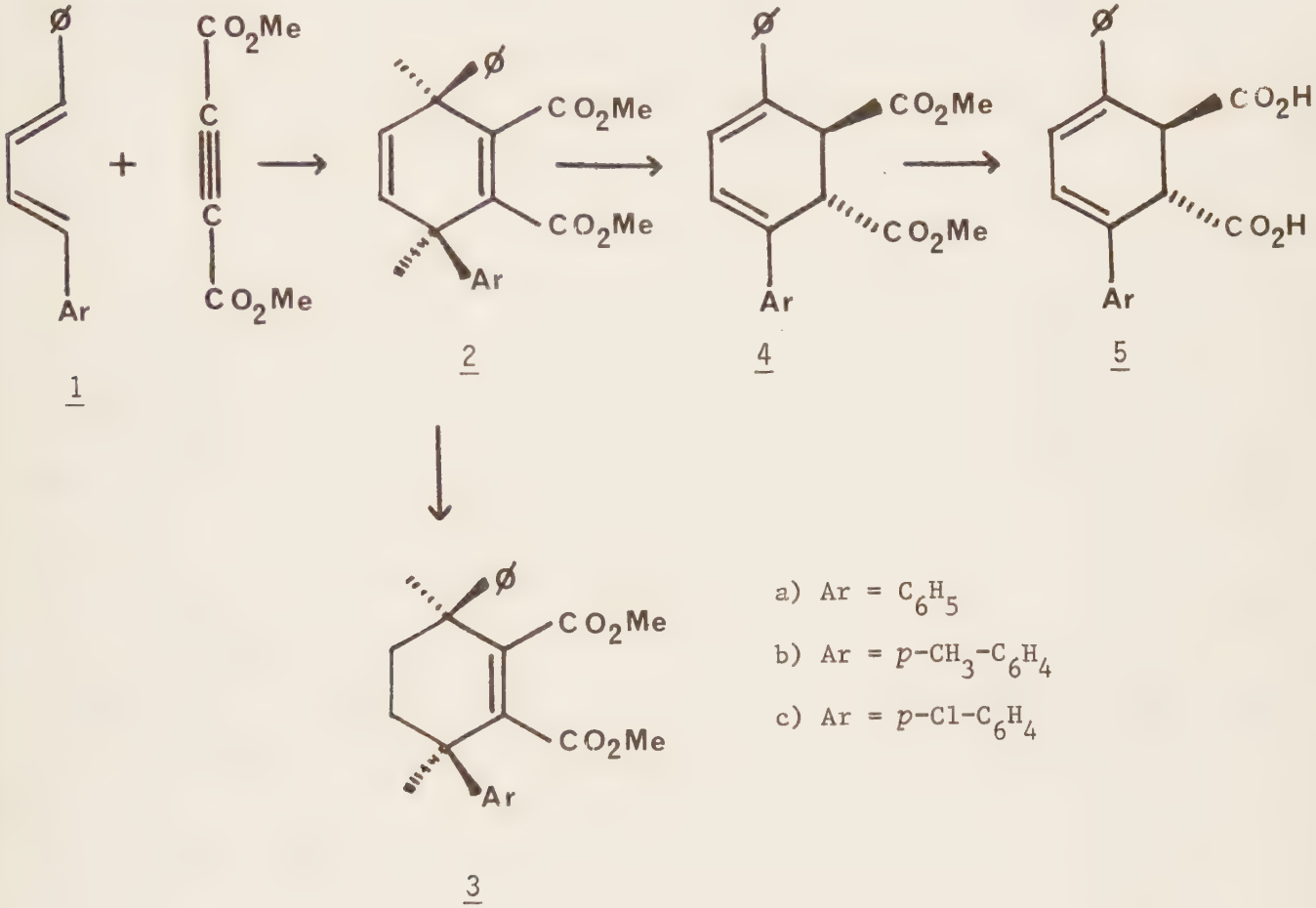
SYNTHESE DE DERIVES DU DIPHENYL-1,4 CYCLOHEXADIENE-1,3

Le squelette de base utilisé dans nos réactions photochimiques est le diphényl-1,4 cyclohexadiène-1,3. Il est obtenu par addition diénique suivie d'une isomérisation alcaline permettant d'accéder au système conjugué cherché. Ce dernier est particulièrement stable, du fait de la présence des deux groupements phényle, ce qui évite la formation d'isomères. Différents substituants peuvent être ainsi fixés sur les carbones saturés 5 et 6, en configuration *trans* et *cis*.

I. SYNTHESE EN SERIE *trans*-DISUBSTITUEE-5,6

Les composés cyclohexadiéniques 4 sont obtenus par addition diénique (67,68) suivie d'une isomérisation alcaline du produit d'addition qui porte deux hydrogènes doublement allyliques. La conjugaison du système diaryl-1,4 butadiénique-1,3 ainsi formé évite la formation d'autres isomères, constatée en série nor arylée (8). La saponification en diacide 5 peut être effectuée dans une étape distincte, étant donné la facilité de l'isomérisation alcaline du diène 2 en diène conjugué 4. Le produit d'addition diénique 2a a pu être hydrogéné partiellement en milieu hétérogène ou en milieu homogène pour donner

le diester cyclohexadiénique 3a. Le dérivé symétrique 4a (Ar = C_6H_5) était déjà décrit (67), et nous avons préparé en outre les composés *para*-méthylé 4b et *para*-chloré 4c. La structure des cyclohexadiènes 4b et 4c est prouvée en particulier par leurs spectres d'absorption UV : λ_{max}^{EtOH} = 337 nm, (ε=23000) et λ_{max}^{EtOH} = 338 nm, (ε=24800) respectivement, et de RMN, tout à fait comparables à ceux de 4a.



1 2 4 5

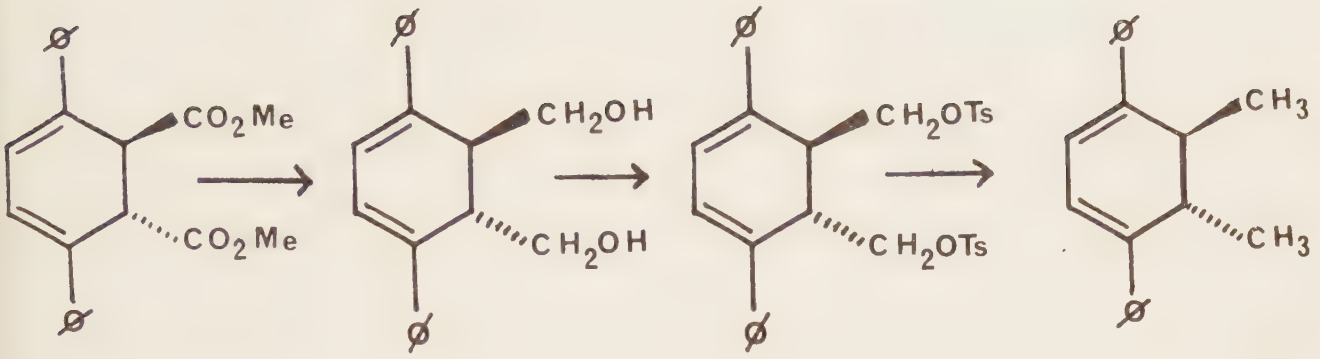
3

a) Ar = C_6H_5

b) Ar = *p*-CH_3-C_6H_4

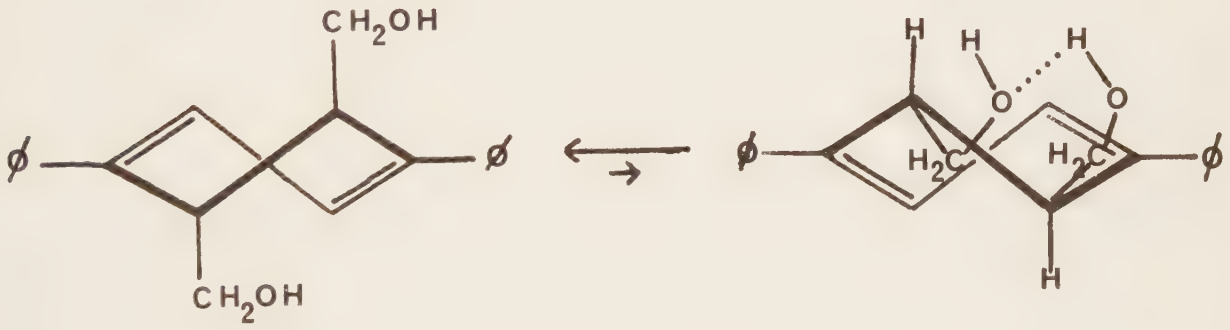
c) Ar = *p*-Cl-C_6H_4

Le dialcool *trans* 6 a été obtenu par réduction à l'hydrure d'aluminium et de lithium du diester 4a. Par action du chlorure de *para*-toluènesulfonyle, ce dialcool conduit au ditosylate 7 qui, par réduction à l'aluminohydrure de lithium, donne le dérivé diméthylé 8.



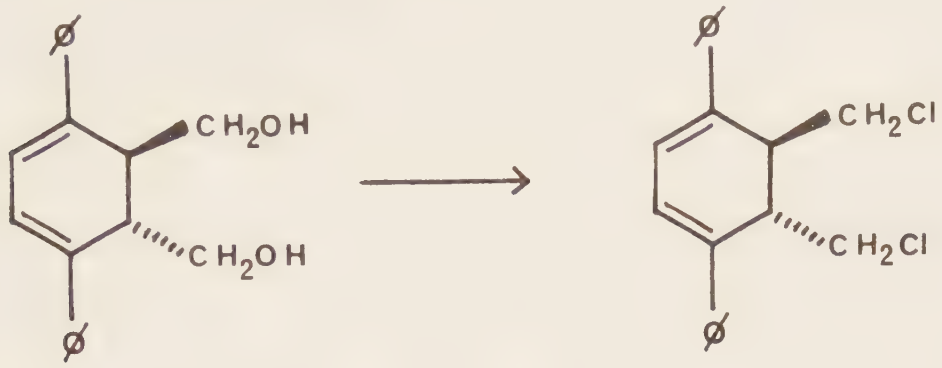
4a 6 7 8

Le dialcool 6 ne présente, en infrarouge, en solution diluée (10^{-3}M) dans le tétrachlorure de carbone, qu'une seule bande d'absorption dans la région de vibration de valence de l'hydroxyle, à 3640 cm^{-1}. On peut donc en conclure, qu'en l'absence de liaison hydrogène intramoléculaire, les deux substituants hydroxyméthyle en 5 et 6 se trouvent en position pseudo-diaxiale.



Les diesters 4 ainsi que le dérivé diméthylé 8 doivent a fortiori exister également sous cette conformation puisque les deux substituants méthoxycarbonyle ou méthyle n'exercent aucune attraction mutuelle. Chez le dialcool 6, la prépondérance pseudo-diaxiale doit provenir de la présence des deux noyaux benzéniques, qui défavorisent les positions pseudo-équatoriales, tandis que chez les diesters 4 et le dérivé diméthylé 8, à cette influence qui subsiste, s'ajouterait en outre la répulsion mutuelle des deux groupements méthoxycarbonyle ou méthyle en position pseudo-équatoriale.

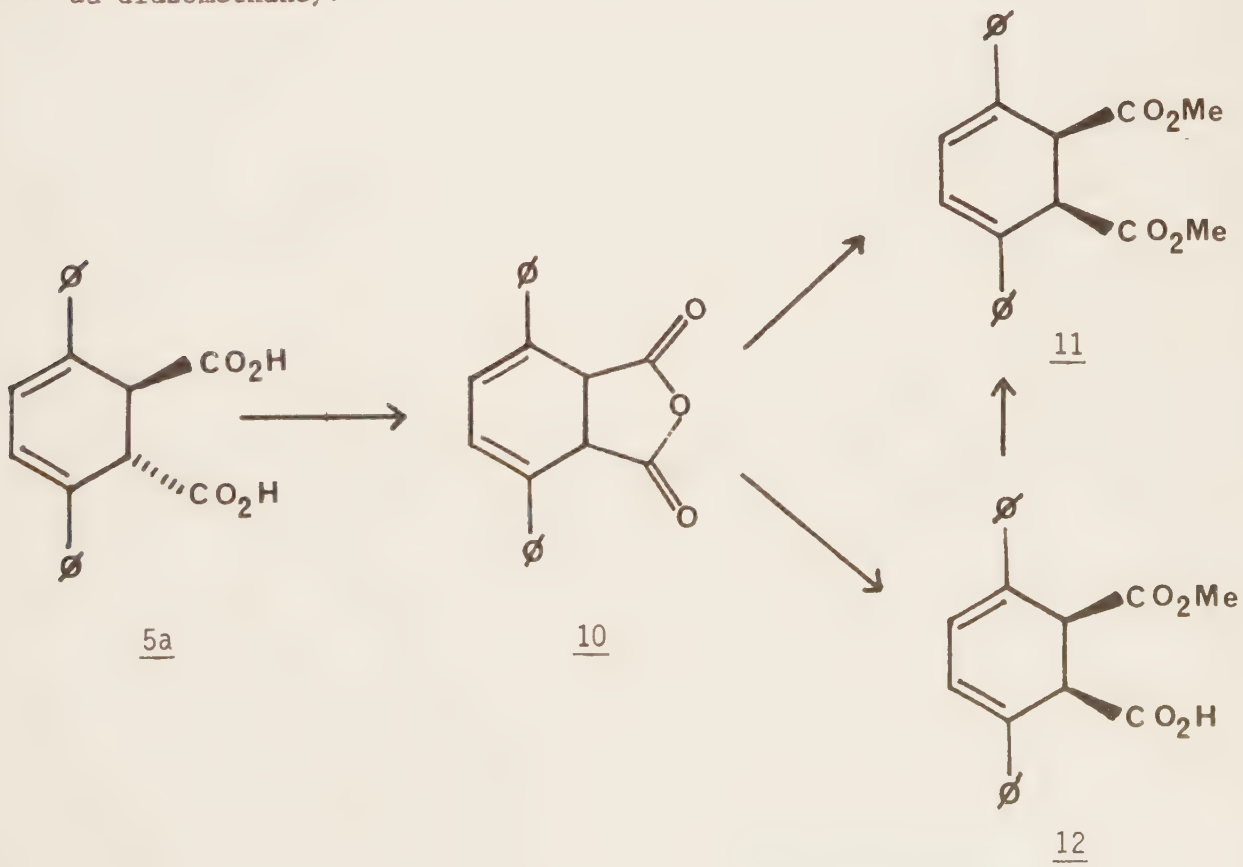
La synthèse du dérivé dichloré 9 a été effectuée par action de l'oxychlorure de phosphore ou du chlorure de thionyle sur le dialcool 6.



6 9

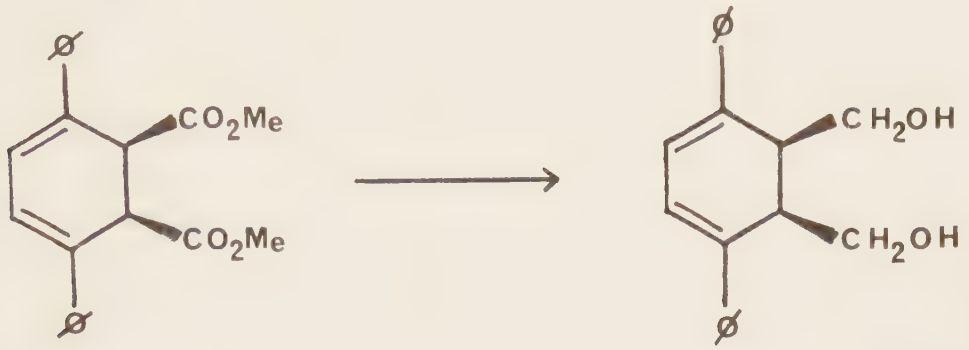
II. SYNTHESE EN SERIE *cis*-DISUBSTITUEE-5,6

L'anhydride 10 est obtenu par déshydratation et isomérisation de l'acide *trans* 5a par l'anhydride acétique. Il conduit, par action du méthanol chlorhydrique au diester 11 qui peut être obtenu également par l'intermédiaire de l'acide ester 12 (hydrolyse par le méthanol aqueux suivi d'une estérification au diazométhane).



5a 10 11 12

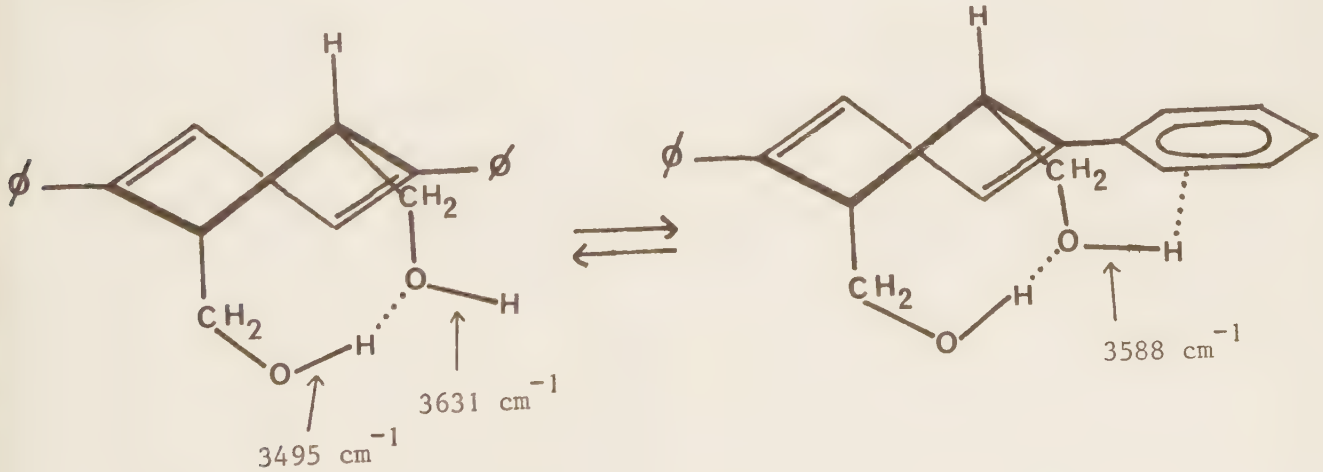
Le dialcool 13 a été obtenu par réduction à l'hydrure de lithium et d'aluminium du diester 11.



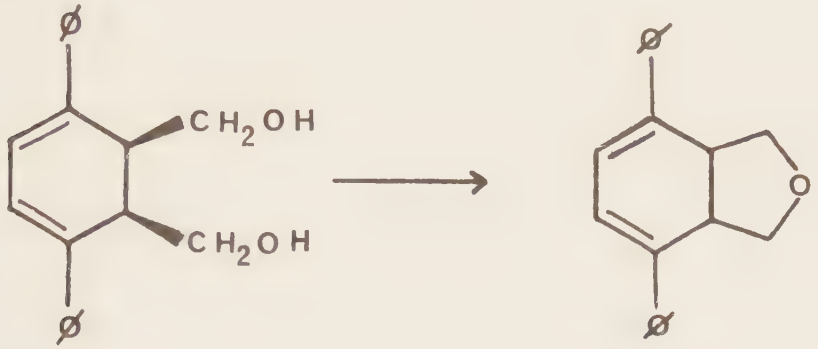
11 13

En solution diluée (10^{-3}M) dans le tétrachlorure de carbone, ce dialcool présente trois bandes d'absorption infrarouge dans la région de vibration de valence de l'hydroxyle, à 3631, 3588 et 3495 cm^{-1}.

Nous avons donc dans ce cas au moins deux types de liaison hydrogène intramoléculaire. La bande à 3495 cm^{-1} correspond de toute évidence à une liaison OH .... O, alors que la bande à 3588 cm^{-1} correspondrait à une liaison OH .... π. On peut envisager, par comparaison avec le dialcool *trans* 6a, que la bande à 3631 cm^{-1} provient de la fraction d'hydroxyle libre en position pseudo-équatoriale, l'autre fraction étant chélatée vers le groupement phényle (3588 cm^{-1}). L'hydroxyle en position pseudo-axiale serait en grande partie chélaté vers l'hydroxyle pseudo-équatorial.

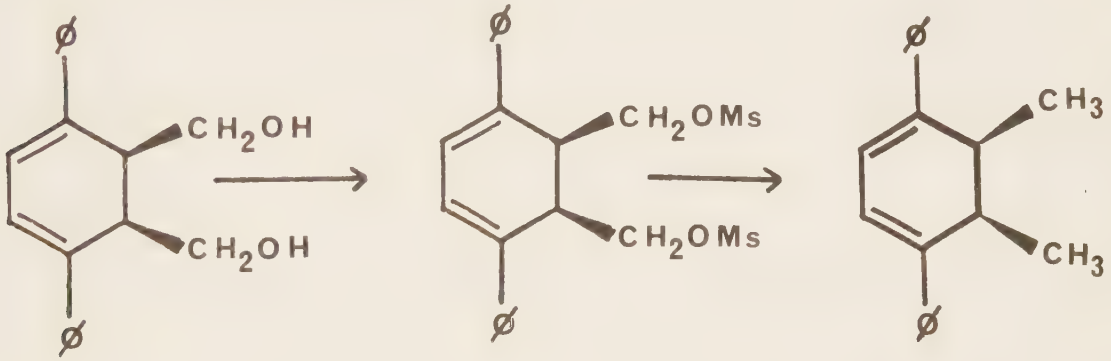


Ce dialcool 13 traité par le *para*-toluènesulfochlorure à reflux (69) dans de la pyridine, conduit à l'éther-oxyde 14.



13 14

Par action du chlorure de méthanesulfonyle à 0°C le dialcool 13 donne le dimésylate 15 qui conduit, par réduction à l'aluminohydrure de lithium, au dérivé diméthylé 16.



13 15 16

Il est préférable, en effet, pour préparer ce diène 16 de passer par l'intermédiaire du dimésylate 15 qui est moins encombré stériquement que le ditosylate correspondant. Ce dernier se fait avec un très mauvais rendement, et on obtient, même à froid, des quantités importantes d'éther-oxyde 14.

PARTIE EXPERIMENTALE

Trans,trans-para-tolyl-1 phényl-4 butadiène-1,3(1b)(70)

19g (0,11 mole) de phosphite triéthylique distillé et 14,05g (0,10 mole) de chlorure de *p*-méthylbenzyle sont chauffés une nuit vers 165°C. Après distillation on obtient 23g (Rdt = 95%) de phosphonate qui passe à 148°C sous 3,5 mm de Hg. On ajoute alors 13,2g (0,1 mole) d'aldéhyde cinnamique distillé. Il y a immédiatement apparition d'une coloration rouge foncé et le diène précipite. On laisse 2 heures à température ambiante puis on filtre sur büchner. Après lavage au méthanol on obtient 11,35g (Rdt = 54%) de diène 1b qui est recristallisé dans un mélange méthanol/benzène (1:1). On obtient des cristaux légèrement jaunes. F =158-159°C (Litt.(71,72) F = 156 à 160°C).

Trans,trans-para-chlorophényl-1 phényl-4 butadiène-1,3 (1c)

19g (0,11 mole) de phosphite triéthylique distillé et 16,1g (0,10 mole) de chlorure de *p*-chlorobenzyle sont chauffés une nuit vers 170°C. Après distillation on obtient 25g (Rdt = 91%) de phosphonate qui passe à 164°C sous 5 mm Hg. En opérant comme précédemment, on obtient après lavage au méthanol 12,3g (Rdt = 54%) de diène 12 qui est recristallisé dans un mélange méthanol/benzène (1:1). F = 163-164°C. (Litt.(73) F = 161°C).

Para-tolyl-3 phényl-6 cyclohexadiène-3,5 *trans*-dicarboxylate-1,2 de méthyle (4b)

1,5g de *trans,trans*-*p*-tolyl-1 phényl-4 butadiène-1,3 , 1,4 cm^3 d'acétylène dicarboxylate de méthyle distillé et 6,5 cm^3 d'éther diméthylique du triéthylène glycol (triglyme) sont placés dans un tube dans lequel est introduit un réfrigérant plongeant. On chauffe au bain métallique vers 225°C, pendant 30 mn. Après refroidissement on dissout dans 100 cm^3 d'éther, lave deux fois avec 100 cm^3 d'une solution saturée de chlorure de sodium, puis deux fois avec 100 cm^3 d'eau. La phase éthérée est séchée sur sulfate de magnésium puis le solvant est évaporé. On ajoute alors 10 cm^3 de potasse méthylique à 5% et on chauffe 1 mn environ à ébullition au bain-marie. Après refroidissement les cristaux obtenus sont lavés à l'eau puis au méthanol, pour obtenir 1,630g (Rdt = 66%) de diène 4b qui est recristallisé dans un mélange méthanol/benzène (1:1). Cristaux blancs F = 163°C.

Analyse : $C_{23}H_{22}O_4$

Calc.% :	C : 76,22	H : 6,12	O : 17,66
Tr. :	76,41	6,17	17,70

Spectre UV : λ_{max}^{EtOH} = 337 et 234 nm (épaulement) (ε = 23000, 9300).

Spectre IR : 1730-1725, 1437, 1242, 1002, 809, 766 et 792 cm^{-1}.

Spectre de RMN (δ ppm, $CDCl_3$) : 3 H (méthyle) à 2,36 (singulet) ; 6 H ester à 3,59 (singulet) ; 2 H tertiaires à 4,47 (singulet) ; 2 H éthyléniques à 6,56 (singulet) ; 9 H aromatiques entre 7,1 et 7,5 (massif).

Para-chlorophényl-3 phényl-6 cyclohexadiène-3,5 *trans*-dicarboxylate-1,2 de méthyle (4c)

On suit exactement le même mode opératoire que pour le dérivé méthylé 4b. Après lavage au méthanol on obtient 1,575g (Rdt = 66%) de cristaux blancs

qui sont recristallisés dans un mélange méthanol/benzène (1:1). F = 149-150°C.

Analyse : $C_{22}H_{19}O_4Cl$

Calc.% :	C : 69,02	H : 5,00	O : 16,72	Cl : 9,26
Tr. :	68,92	5,18	16,40	9,27

Spectre UV : λ_{max}^{EtOH} = 338 et 233 nm (épaulement) (ε = 24800, 8800).

Spectre IR : 1724, 1493, 1432, 1250, 1094, 996, 823, 761 et 689 cm^{-1}.

Spectre de RMN (δ ppm, $CDCl_3$) : 6 H ester à 3,6 (singulet) ; 2 H tertiaires couplés en AB (J_{AB} =1,5 Hz) à 4,43 et 4,49 ; 2 H éthyléniques à 6,56 (singulet) ; 9 H aromatiques entre 7,2 et 7,6 (massif).

Diphényl-3,6 tétrahydro-3,4,5,6 phtalate-1,2 de méthyle (3a)

Ce composé s'obtient en réalisant une hydrogénation catalytique partielle du composé 2a à pression atmosphérique.

1. Hydrogénation catalytique en milieu hétérogène par le palladium

A une suspension de 20 mg de palladium à 10% sur sulfate de baryum dans 100 cm^3 d'acétate d'éthyle, on ajoute, après stabilisation du niveau de l'hydrogène dans la burette graduée, 100 mg de diène 2a, en maintenant une agitation magnétique pendant toute la durée de l'hydrogénation. Après fixation d'un équivalent d'hydrogène par molécule (99% de la théorie), la solution est filtrée et le solvant est évaporé. Après lavage au cyclohexane on obtient 82,1 mg (Rdt = 81,5%) de cristaux blancs qui sont recristallisés dans le méthanol ou du cyclohexane.

2. Hydrogénation catalytique en milieu homogène par $RhCl(P\phi_3)_3$ (74,75)

Le catalyseur est préparé par action du chlorure de rhodium sur la triphénylphosphine dans EtOH à chaud, sous courant d'azote. A une solution de 10 mg de ce complexe dans 10 cm^3 de benzène et 10 cm^3 d'éthanol, sous agitation magnétique, on ajoute 100 mg de diène 2a. Après fixation d'un équivalent d'hydrogène par molécule (100% de la théorie), le solvant est évaporé et le résidu obtenu est chromatographié sur colonne de gel de silice.

Par élution avec du benzène on obtient, après lavage à l'éther de pétrole, 8,89 mg (Rdt = 88%) de cristaux blancs, de caractéristiques physiques identiques à celle du composé précédemment obtenu. F = 100°.

Analyse : $C_{20}H_{22}O_4$

Calc.% :	C : 75,41	H : 6,33	O : 18,26
Tr. :	75,55	6,50	18,05

Spectre UV : λ_{max}^{EtOH} = 268 et 264 nm (ε = 1900, 3100).

Spectre IR : 1745, 1450, 1270, 1050, 768, 754, 745, 736 et 699 cm^{-1}.

Spectre de RMN (δ ppm, $CDCl_3$) : 4 H secondaires vers 1,91 (massif) ; 6 H ester à 3,53 (singulet) ; 2 H tertiaires vers 3,92 (massif) ; 10 H aromatiques vers 7,32 (massif).

Diphényl-1,4 *trans*-bis-(hydroxyméthyl)-5,6 cyclohexadiène-1,3 (6)

Dans un tricol de 1 litre on introduit 2g ($5{,}7.10^{-3}$ moles) de diester *trans* 4a et 500 cm^3 d'éther anhydre. On ajoute lentement 1g ($2{,}6.10^{-2}$ moles) de $LiAlH_4$ et on chauffe à reflux pendant 1 heure en maintenant une agitation magnétique. Après refroidissement, on hydrolyse par H_2O goutte à goutte. Après lavage avec 150 cm^3 d'H_2SO_4 4N, puis avec 2 fois 100 cm^3 d'eau, la phase éthérée est séchée sur $MgSO_4$ et le solvant est évaporé. On obtient après lavage au cyclohexane 1,611g (Rdt = 96%) de cristaux blancs qui sont recristallisés dans du benzène. F = 158-159°C.

Analyse : $C_{20}H_{20}O_2$

Calc.% :	C : 82,15	H : 6,89	O : 10,95
Tr. :	81,83	6,75	10,80

Spectre UV : λ_{max}^{EtOH} = 345 et 230 nm (épaulement) (ε = 24200, 8700).

Spectre IR : 3290, 2942, 1592, 1492, 1445, 1025, 849, 757 et 694 cm^{-1}.

Solution 10^{-3} M dans CCl_4 : 3640 cm^{-1}.

Spectre de RMN (δ ppm, $(CD_3)_2SO$) : entre 3,2 et 4, massif contenant les 2 H tertiaires, les 2 CH_2 et les 2 hydroxyles ; 2 H éthyléniques à 6,62 (singulet); 10 H aromatiques entre 7,2 et 7,8 (massif).

Ditosylate du diphényl-1,4 *trans*-bis-(hydroxyméthyl)-5,6 cyclohexadiène-1,3 (7)

A une solution de 8g ($4,2.10^{-2}$ moles) de *p*-toluènesulfochlorure dans 25 cm^3 de pyridine, refroidie à - 25°C, on ajoute goutte à goutte, sous agitation magnétique, une solution de 2g ($6,8.10^{-3}$ moles) de dialcool 6 dans de la pyridine. Lorsque l'addition est terminée, on laisse la solution revenir à température ambiante, et on maintient sous agitation magnétique pendant 10 heures. La majeure partie de la pyridine est alors évaporée, sous pression réduite, sans chauffer au dessus de 40°C, et on ajoute 200 cm^3 d'eau environ. Les cristaux blancs obtenus sont filtrés sur büchner, lavés avec 100 cm^3 d'eau, puis avec deux fractions de 150 cm^3 d'éther, et séchés au dessicateur.

On obtient alors 3,745g (Rdt = 91%) de ditosylate 7.
F = 181°C.(Recristallisation dans du benzène).

Analyse : $C_{34}H_{32}O_6S_2$:

Calc.% :	C : 67,97	H : 5,37	O : 15,98
Tr. :	68,10	5,16	16,04

Spectre UV : $\lambda_{max}^{CHCl_3}$ = 346 nm (ε = 20000).

Spectre IR : 1592, 1493, 1443, 1357, 1188-1174, 1093, 960-942, 917, 826-810-790, 760, 693, 667 cm^{-1}.

Spectre de RMN (δ ppm, $CDCl_3$) : 6 H vers 2,37 (2 CH_3) ; 2 H tertiaires à 3,5 (massif) ; 2 CH_2 vers 3,8 (massif) ; 2 H éthyléniques à 6,46 (singulet) ; 10 H aromatiques à 7,29 (singulet) ; 8 H aromatiques (spectre de type AA'BB' J=8 Hz $\delta_A \sim 7,18$ et $\delta_B \sim 7,52$).

Diphényl-1,4 *trans*-diméthyl-5,6 cyclohexadiène-1,3 (8)

A une solution de 4g ($6,6.10^{-3}$ moles) de ditosylate 7 dans 80 cm^3 de THF anhydre, placée dans un tricol de 250 cm^3, on ajoute lentement 2g ($5,2.10^{-2}$ moles) de $LiAlH_4$, et on chauffe à reflux, sous agitation magnétique, pendant 4 heures. Le solvant est alors évaporé sous pression réduite, le résidu est repris par 150 cm^3 d'éther et hydrolysé par addition d'eau goutte à goutte. Après lavage avec 75 cm^3 d'H_2SO_4 4N, puis deux fois avec 50 cm^3 d'eau, la phase éthérée est séchée sur $MgSO_4$, et le solvant est évaporé. Les cristaux huileux obtenus sont lavés au méthanol pour obtenir 1600 mg (Rdt = 92%), de cristaux blancs de diphényl-1,4 *trans*-diméthyl-5,6 cyclohexadiène-1,3(8).

F = 94°C (après 2 recristallisations dans MeOH).

Analyse : $C_{20}H_{20}$

Calc.% :	C :	92,26	H :	7,74
Tr. :		92,29		7,72

Spectre UV : λ_{max}^{EtOH} = 345 nm (ε = 26000)

Spectre de RMN (δ ppm, $CDCl_3$) : 6 H (2 méthyles) à 1,1 (doublet J=7 Hz) ; 2 H tertiaires à 2,78 (quadruplet J=7 Hz) ; 2 H éthyléniques à 6,5 (singulet) ; 10 H aromatiques entre 7,2 et 7,7 (massif).

Diphényl-1,4 *trans*-bis-(chlorométhyl)-5,6 cyclohexadiène-1,3 (9)

A une solution de 1g ($3,4.10^{-3}$ moles) de dialcool 6 dans 20 cm^3 de pyridine anhydre placée dans un tricol de 100 cm^3 et refroidie à 0°C, on ajoute goutte à goutte 4 cm^3 de $POCl_3$. Après chauffage à reflux pendant 2 heures, le solvant est évaporé sous pression réduite, et le résidu est repris par 200 cm^3 d'éther. La solution éthérée, après lavage avec 50 cm^3 d'HCl N et deux fois 50 cm^3 d'eau, est séchée sur $MgSO_4$, et le solvant est évaporé. On obtient après lavage au méthanol 428 mg (Rdt = 38%) de diphényl-1,4 *trans*-bis-(chlorométhyl)-5,6 cyclohexadiène-1,3 (9).

F = 139-140°C (après 2 recristallisations dans MeOH).

Analyse : $C_{20}H_{18}Cl_2$

Calc. % :	C : 72,96	H : 5,51	Cl : 21,53
Tr. :	72,77	5,53	21,62

Spectre UV : λ_{max}^{EtOH} = 342 et 235 nm (ε = 23000, 10500)

Spectre de RMN (δ ppm, $CDCl_3$) : entre 3,3 et 3,9 un massif complexe comptant pour 6 H (2 CH_2 et 2 H tertiaires) ; 2 H éthyléniques à 6,56 (singulet) ; 10 H aromatiques entre 7,2 et 7,7 (massif).

Anhydride de l'acide diphényl-3,6 cyclohexadiène-3,5 *cis*-dicarboxylique-1,2 (10)

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant et d'un piège à $CaCl_2$, on introduit 2g (6.10^{-3} moles) d'acide *trans* 5a, on ajoute 14g (7 fois le poids) d'anhydride acétique distillé et on chauffe 7 à 8 mn au bain-marie vers 125°C, sous agitation magnétique. Après refroidissement, on ajoute 150 cm^3 de benzène, lave 2 fois avec 100 cm^3 d'une solution saturée de bicarbonate de sodium, puis 2 fois avec 100 cm^3 d'eau. La phase benzénique est séchée sur sulfate de magnésium, et le solvant est évaporé. On obtient l'anhydride 10 avec un rendement de 90 à 95% après lavage au cyclohexane. On le recristallise dans un mélange benzène/cyclohexane (1:3). Solide jaune F = 163°C.

Analyse : $C_{20}H_{14}O_3$

Calc.% :	C : 79,45	H : 4,67	O : 15,88
Tr. :	79,48	4,57	15,79

Spectre UV : λ_{max}^{EtOH} = 340, 235 nm (épaulement) (ε = 27500, 12000).

Spectre IR : 1851, 1780, 1492, 1220, 1193, 1067, 1031, 957, 937, 917-910, 869, 775, 758-750, 699 et 655 cm^{-1}.

Spectre de RMN (δ ppm, $CDCl_3$) : 2 H tertiaires à 4,49 (singulet) ; 2 H éthyléniques à 6,49 (singulet) ; 10 H aromatiques vers 7,34 (massif).

Diphényl-3,6 cyclohexadiène-3,5 *cis*-carboxylique-1 carboxylate-2 de méthyle (12)

On suit le même mode opératoire que pour l'anhydride. Au lieu d'ajouter du benzène et d'isoler l'anhydride, on ajoute 80 cm^3 d'eau, quelques gouttes d'HCl 4N et 120 cm^3 de méthanol. On chauffe à reflux, sous agitation magnétique, pendant 20 mn. Après évaporation du solvant, on obtient l'acide-ester 12 brut, qui est lavé à l'eau puis au méthanol à 20% d'eau, et séché au dessicateur (Rdt = 80%). Cet acide ester est recristallisé dans un mélange acétone/eau (3:1).
Solide blanc F = 214°C.

Analyse : $C_{22}H_{18}O_4$

Calc.% :	C : 75,43	H : 5,43	O : 19,14
Tr. :	75,58	5,42	19,03

Spectre UV : λ_{max}^{EtOH} = 340 et 232 nm (épaulement) (ε = 14500, 9000).

Spectre IR : 3200-2500, 1727, 1703, 1439, 1337, 1258, 1212, 1180, 1040, 913, 851, 781, 760, 706 et 692 cm^{-1}.

Spectre de RMN (δ ppm, $(CD_{3/2}SO)$: 3 H ester à 3,47 (singulet) ; 2 H tertiaires à 4,28 (singulet large) ; 2 H éthyléniques à 6,52 (singulet large); 10 H aromatiques à 7,36 (massif) ; 1 H acide vers 12,7.

Diphényl-3,6 cyclohexadiène-3,5 *cis*-dicarboxylate-1,2 de méthyle (11)

A. 1g d'anhydride 10 ($3,3.10^{-3}$ moles) sont dissous dans 200 cm^3 de méthanol. On ajoute 8 cm^3 d'HCl fumant et on porte 24 heures à reflux. On évapore le méthanol, on ajoute 250 cm^3 d'éther et on lave avec 50 cm^3 d'eau,2 fois avec 100 cm^3 de solution saturée de bicarbonate et 2 fois avec 100 cm^3 d'eau.La phase éthérée est séchée sur $MgSO_4$ et le solvant est évaporé. Après lavage au cyclohexane on obtient 888 mg (Rdt = 77%) de cristaux

blancs de diester 11.

B. On dissout 2g (6.10^{-3} moles) d'acide-ester *cis* (12) dans 500 cm^3 d'éther anhydre et on refroidit la solution à 0°, puis on ajoute lentement 2.10^{-2} moles de diazométhane en solution éthérée, préparé par action d'une solution de soude à 30% sur la bis-(N-méthyl-N-nitroso)-téréphtalamide (76), en maintenant la température à 0°C. On laisse ensuite la solution vers 5°C pendant 2 heures, puis 1 jour à température ambiante. Cette solution est alors lavée 2 fois avec 200 cm^3 de solution saturée de bicarbonate puis 2 fois avec 200 cm^3 d'eau, séchée sur $MgSO_4$, et le solvant est évaporé. Les cristaux obtenus sont lavés avec du méthanol à 20% d'eau ; on obtient 1,87g (Rdt = 90%) de diester 11.
Solide blanc F = 122°C (après recristallisation dans du méthanol).

Analyse : $C_{22}H_{20}O_4$

Calc.% :	C : 75,84	H : 5,79	O : 18,37
Tr. :	75,71	6,00	18,25

Spectre UV : λ_{max}^{EtOH} = 338 et 234 nm (épaulement) (ε = 20000, 13000).

Spectre IR : 1742-1724, 1445-1429, 1334, 1203-1180-1160, 1036, 844, 812, 763 et 707 cm^{-1}.

Spectre de RMN (δ ppm, $CDCl_3$) : 6 H ester à 3,52 (singulet) ; 2 H tertiaires à 4,23 (singulet) ; 2 H éthyléniques à 6,47 (singulet) ; 10 H aromatiques à 7,32 (multiplet).

Diphényl-1,4 *cis*-bis-(hydroxyméthyl)-5,6 cyclohexadiène-1,3 (13)

2g ($5,7.10^{-3}$ moles) de diester *cis* 11 sont dissous dans 150 cm^3 d'éther anhydre. On ajoute 1g ($2,6.10^{-2}$ moles) de $LiAlH_4$ et on chauffe à reflux sous agitation magnétique pendant 1 heure. On hydrolyse par addition d'eau goutte à goutte. Après 2 lavages avec 50 cm^3 d'H_2SO_4 4N puis deux avec 50 cm^3 d'eau, la phase éthérée est séchée sur $MgSO_4$ et le solvant est évaporé. On obtient des cristaux blancs qui sont lavés au cyclohexane

(1,628g, Rdt = 97%). On recristallise dans un mélange benzène/cyclohexane (1:1).

F = 121-122°C.

Analyse : $C_{20}H_{20}O_2$

Calc.% :	C : 82,15	H : 6,89	O : 10,95
Tr. :	81,90	6,84	10,99

Spectre UV : λ_{max}^{EtOH} = 328 nm (ε = 20000).

Spectre IR : 3355, 1492, 1445, 1075, 1050-1036-1023-1009, 847, 760 et 704-692 cm^{-1}.

Solution 10^{-3} M dans CCl_4 : 3631, 3588 et 3495 cm^{-1}.

Spectre de RMN (δ ppm, $CDCl_3$) : entre 3 et 4, massif complexe correspondant à 8 H (2 H alcool, 2 CH_2 et 2 H tertiaires) ; 2 H éthyléniques à 6,21 (singulet) ; 10 H aromatiques vers 7,3 (massif).

Diphényl-4,7 tétrahydro-1,3,3a,7a isobenzofuranne (14)

A une solution de 1,368g (4.10^{-3} moles) de *p*-toluènesulfochlorure dans 20 cm^3 de pyridine anhydre placée dans un tricol de 100 cm^3, on ajoute goutte à goutte une solution de 1,168g (4.10^{-3} moles) de dialcool 13 dans 20 cm^3 de pyridine, et, l'addition terminée, on porte à reflux pendant 2h30 mn. Après évaporation du solvant sous pression réduite, le résidu est dissous dans 200 cm^3 d'éther, lavé 2 fois avec 50 cm^3 d'HCl 0,5N et 2 fois avec 50 cm^3 d'eau. La phase éthérée est séchée sur $MgSO_4$ et le solvant est évaporé. On obtient, après lavage au méthanol, 986 mg (Rdt = 90%) de diphényl-4,7 tétrahydro-1,3,3a,7a isobenzofuranne (14).

F = 110-111°C (après 2 recristallisations dans MeOH).

Analyse : $C_{20}H_{18}O$

Calc.% :	C : 87,56	H : 6,61	O : 5,83
Tr. :	87,45	6,35	5,64

Spectre UV : λ_{max}^{EtOH} = 341 et 235 nm (ε = 26000, 8500).

Spectre IR : 1587, 1493, 1445, 1091-1075-1048-1031, 940, 834, 768-752 et 690 cm^{-1}.

Spectre de RMN (δ ppm, $CDCl_3$) : 4 H (2 CH_2) vers 3,67 (massif) ; 2 H tertiaires vers 4,36 (massif) ; 2 H éthyléniques à 6,44 (singulet) ; 10 H aromatiques vers 7,35 (massif).

Dimésylate du diphényl-1,4 *cis*-bis-(hydroxyméthyl)-5,6 cyclohexadiène-1,3 (15)

A une solution de 10g (8.10^{-2} moles) de chlorure de méthanesulfonyle dans 5 cm^3 de pyridine anhydre, refroidie à 0°C, on ajoute, goutte à goutte, sous agitation magnétique, une solution de 2,336g (8.10^{-3} moles) de dialcool 13 dans 20 cm^3 de pyridine. La solution est maintenue à 0°C pendant 7 heures, puis à température ambiante pendant 12 heures, sous agitation magnétique, et le solvant est évaporé sous pression réduite, sans chauffer au dessus de 35°C. Le résidu est alors dissous dans 250 cm^3 de chloroforme, lavé 2 fois avec 50 cm^3 d'HCl N et 2 fois avec 50 cm^3 d'eau. La phase organique est séchée sur $MgSO_4$, et le solvant est évaporé ; on obtient une huile qui cristallise par addition d'éther. Après lavage à l'éther, on obtient 3,05g (Rdt = 85%) de cristaux blancs de dimésylate 15.
F = 132°C (après recristallisation dans du benzène).

Analyse : $C_{22}H_{24}S_2O_6$

Calc.% :	C : 58,92	H : 5,40	O : 21,41	S : 14,27
Tr. :	58,79	5,47	21,38	14,15

Spectre UV : $\lambda_{max}^{CHCl_3}$ = 322 nm (ε = 20500).

Spectre IR : 1592, 1493, 1331-1325, 1170, 980-960-939-910, 846, 780, 763, 704-692 cm^{-1}.

Spectre de RMN (δ ppm, $CDCl_3$) : 6 H (2 CH_3) à 2,89 (singulet) ; 2 H tertiaires vers 3,67 (massif) ; 2 CH_2 vers 3,9 (massif) ; 2 H éthyléniques à 6,39 (singulet) ; 10 H aromatiques à 7,42 (singulet).

Diphényl-1,4 *cis*-diméthyl-5,6 cyclohexadiène-1,3 (16)

A une solution de 3g ($6,6.10^{-3}$ moles) de dimésylate 15 dans 60 cm^3 de THF anhydre, placée dans un tricol de 100 cm^3, on ajoute lentement 1,5g (4.10^{-2} moles) de $LiAlH_4$ et on chauffe à reflux, sous agitation magnétique, pendant 9 heures. Le solvant est évaporé sous pression réduite, le résidu est repris par 150 cm^3 d'éther et hydrolysé par addition d'eau goutte à goutte. Après un lavage avec 75 cm^3 d'H_2SO_4 4N, puis deux avec 50 cm^3 d'eau, la phase éthérée est séchée sur $MgSO_4$ et le solvant est évaporé. Les cristaux obtenus sont lavés au méthanol, pour obtenir 1,540 mg (Rdt = 88%) de diphényl-1,4 *cis*-diméthyl-5,6 cyclohexadiène-1,3 (16).
F = 81-82°C (après 2 recristallisations dans MeOH).

Analyse : $C_{20}H_{20}$

Calc.% :	C : 92,26	H : 7,74
Tr. :	92,19	7,88

Spectre UV : λ_{max}^{EtOH} = 326 nm (ε = 22500).

Spectre de RMN (δ ppm, $CDCl_3$) : 6 H (2 méthyles) à 1,02 (doublet large, J=7 Hz) ; 2 H tertiaires à 3,0 (quadruplet complexe) ; 2 H éthyléniques à 6,23 (singulet) ; 10 H aromatiques entre 7,1 et 7,5 (massif).

CHAPITRE IV

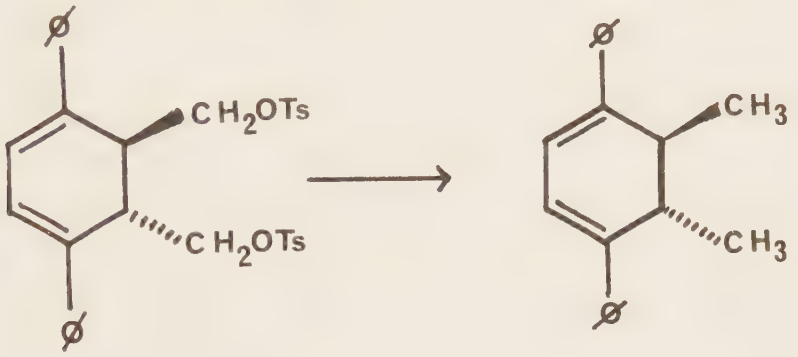
FORMATION DE CYCLOPROPANE LORS D'UNE SUBSTITUTION PAR LES IONS HYDRURE AVEC PARTICIPATION D'UNE DOUBLE LIAISON HOMOALLYLIQUE.

Nous venons de décrire dans le chapitre précédent la préparation de dérivés diméthylés en 5,6 du diphényl-1,4 cyclohexadiène-1,3 par substitution nucléophile de ditosylates (ou de dimésylates) primaires par les ions hydrure.

Toutefois, en utilisant certains lots d'aluminohydrure de lithium, nous avons observé une réaction très différente : il se forme avec un bon rendement des composés renfermant un ou deux squelettes cyclopropaniques accolés au cyclohexane. Il y a donc très probablement participation de la double liaison placée en position homoallylique, qui permet de stabiliser un carbocation primaire. Des exemples voisins (77-79) ont été décrits lors de réactions de solvolyse de tosylates primaires homoallyliques, mais jamais à notre connaissance lors de réductions par l'aluminohydrure de lithium. Nous avons pu expliciter les causes de cette réaction anormale, qui peut présenter par ailleurs un intérêt en synthèse.

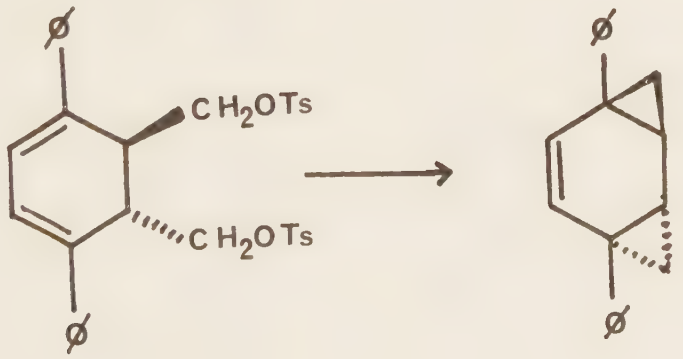
I. REACTIONS DU DITOSYLATE DU DIPHENYL-1,4 *trans*-BIS-(HYDROXYMETHYL)-5,6 CYCLOHEXADIENE-1,3

Le traitement du ditosylate primaire *trans* 1 par de l'aluminohydrure de lithium "normal" conduit essentiellement au diène *trans*-diméthylé 2 (cf. chapitre III).



1 2

Par contre, avec certains lots d'aluminohydrure de lithium, on obtient, avec un très bon rendement (87% environ) un composé dont la structure est remarquable, le diphényl-1,4 *trans*-tricyclo [5.1.0.0^{4,6}] octène-2 (3).



1 3

Nous avons recherché ce qui était à l'origine de cette réaction particulière : de toute évidence elle était due à l'aluminohydrure de lithium, mais la comparaison de deux lots n'est pas facile. En remontant au mode de préparation de l'aluminohydrure de lithium (80),

$$4\ LiH + AlCl_3 \rightarrow LiAlH_4 + 3\ LiCl$$

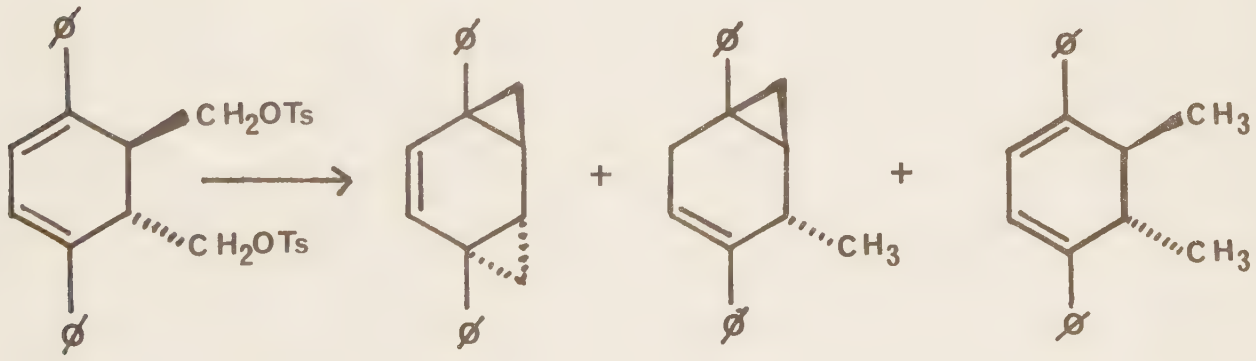
nous avons pensé qu'il pouvait s'agir de la mise en oeuvre d'un excès de chlorure d'aluminium conduisant donc à la présence d'une certaine quantité d'hydrure d'aluminium, selon la réaction,

$$3\ LiAlH_4 + AlCl_3 \rightarrow 4\ AlH_3 + 3\ LiCl \quad (81)$$

ou à des hydrures mixtes de type AlH_2Cl ou $AlHCl_2$.

Comme il est admis que l'hydrure d'aluminium est un moins bon nucléophile que l'aluminohydrure (82), une telle modification du réactif devrait ralentir sensiblement la réaction de déplacement du groupement tosylate fixé sur un carbone primaire.

Nous avons vérifié que telle était probablement l'origine de la réaction "anormale", en ajoutant du chlorure d'aluminium à l'aluminohydrure de lithium correct, dans des conditions stoechiométriques telles qu'il se forme essentiellement de l'hydrure d'aluminium (trois équivalents de $LiAlH_4$ pour un équivalent de $AlCl_3$). On observe alors la réaction "anormale" et le composé très nettement prépondérant obtenu (77%) est le carbure tricyclique 3. Il se forme également du diphényl-1,4 *trans*-méthyl-5 bicyclo [4.1.0] heptène-3 (4) (15% environ) et très peu de diène diméthylé 2 (6%).

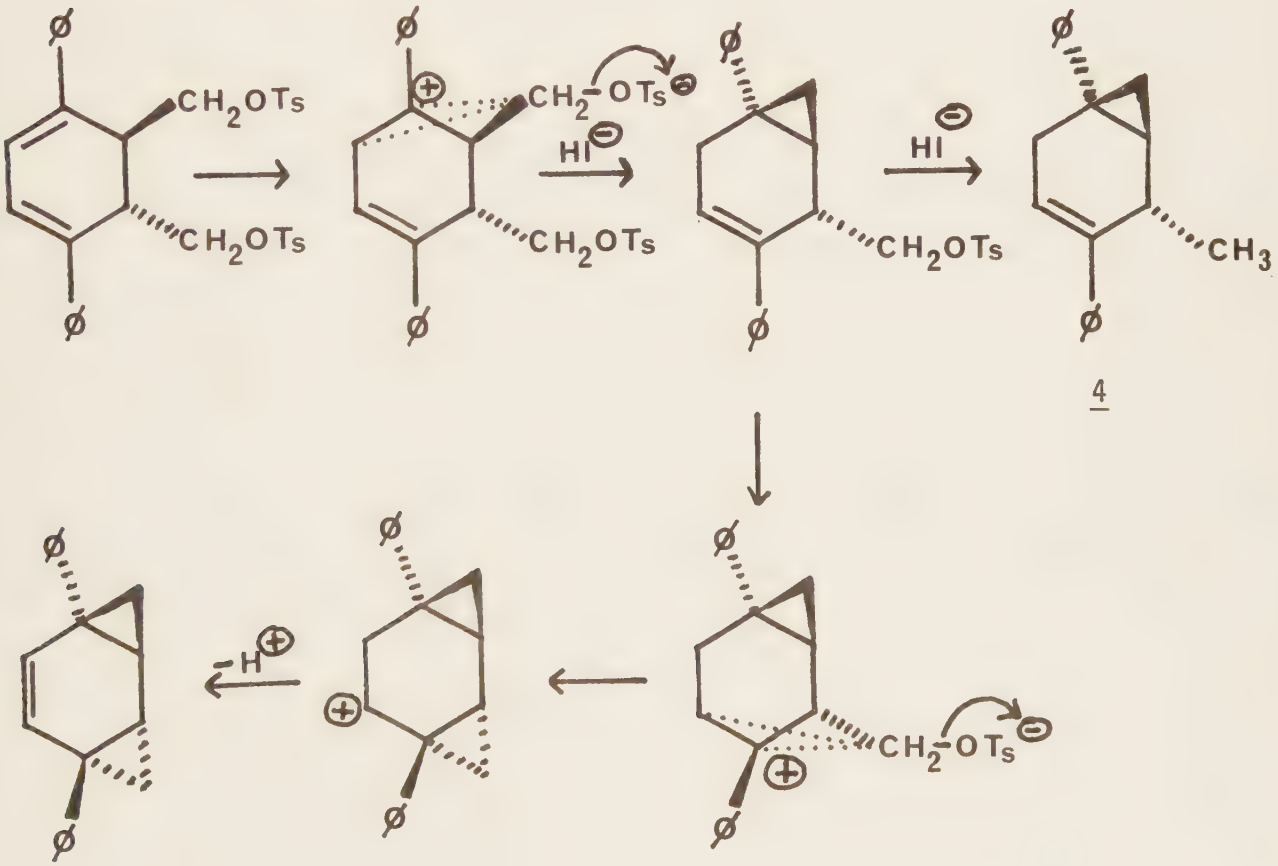


1 3 4 2

Il faut remarquer que les lots d'aluminohydrure de lithium donnant une réaction "anormale" avaient été stockés pendant quelques années et il est possible que par décomposition lente l'aluminohydrure donne naissance à de l'hydrure d'aluminium. Il n'est donc pas certain que ce dernier provienne d'un excès de chlorure d'aluminium utilisé lors de la préparation du réactif.

Le carbure bicyclique 4, isomère du diène 2, s'obtient également, avec des rendements variant de 5 à 15%, lors de la réduction du ditosylate 1 par de l'aluminohydrure de lithium normal, et peut être séparé du diène 2 par chromatographie sur colonne d'alumine.

L'obtention de ces deux carbures 3 et 4 implique une assistance homoallylique par l'une ou les deux doubles liaisons, dans la substitution nucléophile par les ions hydrures du tosylate primaire. Le mécanisme de cette réaction peut être schématisé ainsi ;



La structure des composés tricyclique 3 et bicyclique 4 repose sur les arguments suivants :

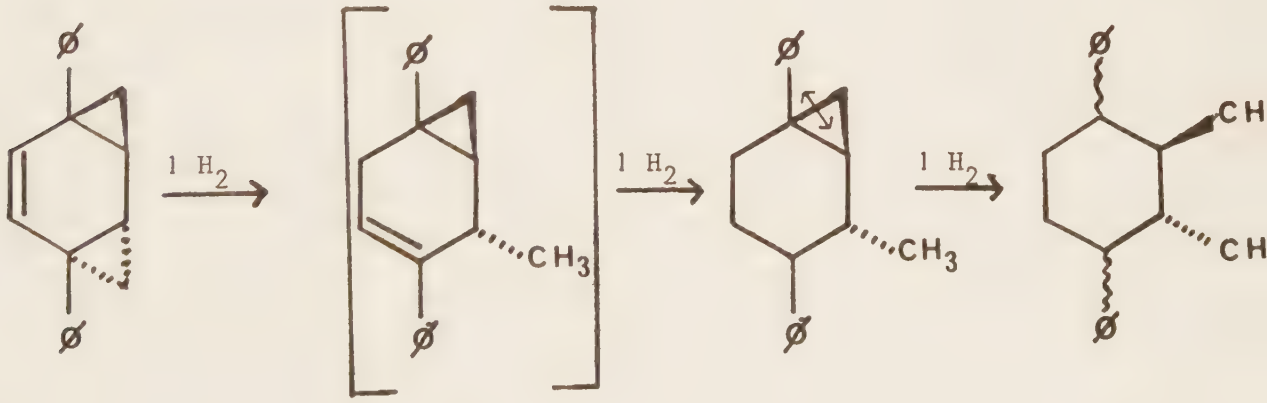
Diphényl-1,4 trans-tricyclo [5.1.0. $O^{4,6}$] *octène-2* (3)

. Ce composé absorbe en UV à 222 nm dans l'éthanol (ε = 19000), ce qui est compatible avec la présence d'une double liaison conjuguée avec deux cyclopropanes.

. Son spectre de RMN (δ ppm, CCl_4) indique la présence de deux hydrogènes éthyléniques équivalents (singulet à 5,67), de dix hydrogènes aromatiques équivalents (singulet à 7,08), et de six hydrogènes cyclopropaniques formant un massif complexe entre 1 et 2.

. Dans son spectre de masse (M^+ = 258), il n'apparaît pas de pic correspondant à l'arrachement de méthyles. Ce spectre présente des pics intenses communs au composé diénique diméthylé 2 d'une part, et au dérivé bicyclique 4 d'autre part (avec dans ce cas parfois une différence de deux unités de masse) (voir tableau I).

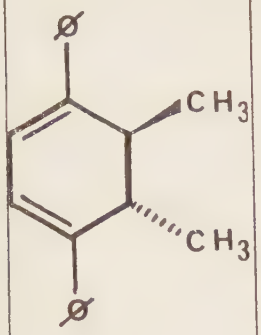
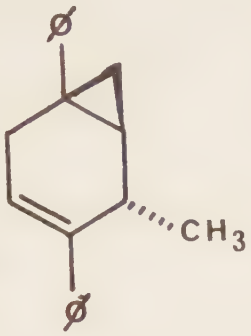
. Par hydrogénation catalytique sur palladium, on peut lui additionner sélectivement deux ou trois équivalents d'hydrogène par molécule, ce qui correspond à l'hydrogénation de la double liaison et à l'hydrogénolyse de l'un des deux cyclopropanes.



3 4 5 6

TABLEAU I

Spectres de masse comparés de 2 8 et 4 (les principaux pics sont notés)

 2	 4	3	Attributions
260	260		M^+ $(C_{20}H_{20})^+$
		258	M^+ $(C_{20}H_{18})$
245	245 (faible)		M-15 $(C_{19}H_{17})^+$
230		230 (faible)	M-30$(C_{18}H_{14})^+$ et $(C_{18}H_{12})^+$
215	215 (faible)		M-45 $(C_{17}H_{11})^+$
169	169		M-91 $(C_{13}H_{13})^+$
		167	M-91 $(C_{13}H_{11})^+$
	156		M-104 $(C_{12}H_{12})^+$
		154	M-104 $(C_{12}H_{10})^+$
	143		M-117 $(C_{11}H_{11})^+$
		141	M-117 $(C_{11}H_9)^+$
	128	128	M-132 $(C_{10}H_8)^+$
	115	115	M-145 $(C_9H_7)^+$
105			M-155 $(C_8H_9)^+$
101			M-159 $(C_8H_5)^+$
91	91	91	M-169 $(C_7H_7)^+$
77	77	77	M-183 $(C_6H_5)^+$

Il n'est pas possible de fixer sélectivement un seul équivalent d'hydrogène, ce qui correspondrait à l'hydrogénation de la double liaison : on n'observe pas de diminution appréciable de la vitesse d'hydrogénation après fixation de ce premier équivalent. La première étape ne semble pas correspondre à une hydrogénation normale de cette double liaison, mais plutôt à une addition 1,4 d'hydrogène, résultant de la conjugaison double liaison-cyclopropane. En effet, si l'on arrête l'hydrogénation après fixation d'environ un équivalent d'hydrogène, le mélange obtenu contient une quantité importante de diphényl-1,4 *trans*-méthyl-5 bicyclo [4.1.0] heptène-3(4)(environ 35%).

Le composé 6, obtenu après hydrogénation totale, se présente sous forme d'un mélange de deux isomères (dans des proportions 1:3) du *trans*-diméthyl-1,2 diphényl-3,6 cyclohexane. Cette structure est confirmée par l'hydrogénation catalytique du diène 2 qui conduit à un mélange 1:1 des deux mêmes isomères.

L'hydrogénolyse de ces cyclopropanes provoque donc une rupture entre le carbone portant le phényle et le carbone le moins substitué (portant deux hydrogènes). Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par SCHULTZ (64) dans son étude sur l'hydrogénolyse de dérivés cyclopropaniques substitués.

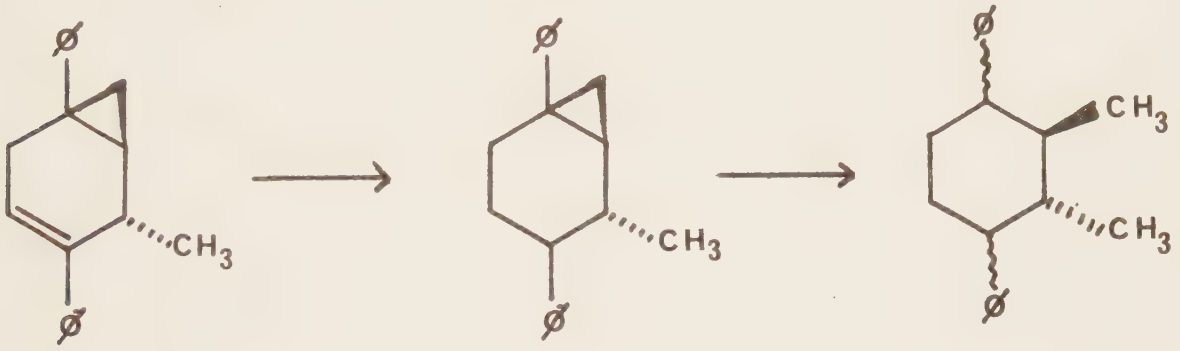
Diphényl-1,4 trans-méthyl-5 bicyclo [4.1.0] heptène-3 (4)

. Ce composé absorbe en ultraviolet à 244 nm (ε = 13000), ce qui est compatible avec la présence d'un motif styrène.

. Son spectre de RMN (δ ppm, CCl_4) indique la présence d'un seul hydrogène éthylénique (pseudo triplet à 5,75) couplé avec un méthylène, d'un méthyle couplé avec un hydrogène tertiaire (doublet à 1,27 et quadruplet dédoublé à 3,15 J=7 Hz), de trois hydrogènes cyclopropaniques (massif entre 0,6 et 1,5), d'un méthylène (multiplet vers 2,7 correspondant probablement à la partie AA' d'un spectre AA'X), ainsi que de dix hydrogènes aromatiques (massif entre 7 et 7,4).

. Son spectre de masse (M^+ = 260) présente des analogies avec celui du diène 2 d'une part, et du composé tricyclique 3 d'autre part (avec parfois une différence de deux unités de masse), on observe notamment un pic à (M-15) correspondant à l'arrachement d'un méthyle (voir tableau I).

. Par hydrogénation catalytique sur palladium, on peut lui ajouter sélectivement un ou deux équivalents d'hydrogène par molécule, ces étapes correspondant à l'hydrogénation de la double liaison (rapide) et à l'hydrogénolyse du cyclopropane (plus lente), avec rupture entre le carbone portant le phényle et celui portant deux hydrogènes.

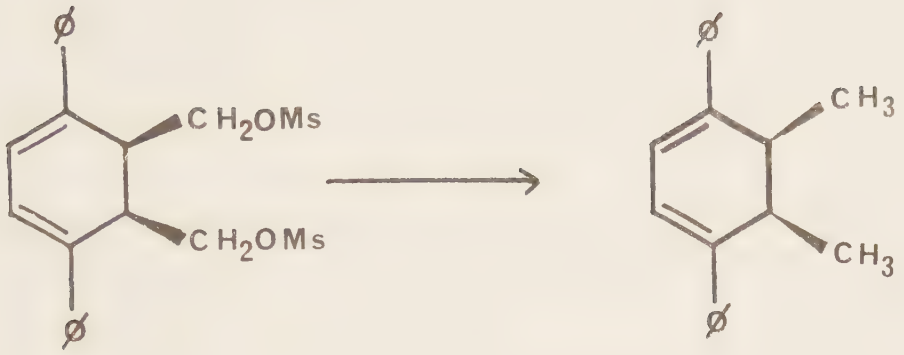


4 5 6

Le composé 6 se présente sous forme du même mélange 1:3 d'isomères du *trans*-diméthyl-1,2 diphényl-3,6 cyclohexane que celui obtenu à partir du dérivé tricyclique 3, ce qui est normal, étant donné que 4 et 5 sont des intermédiaires dans l'hydrogénation catalytique de 3.

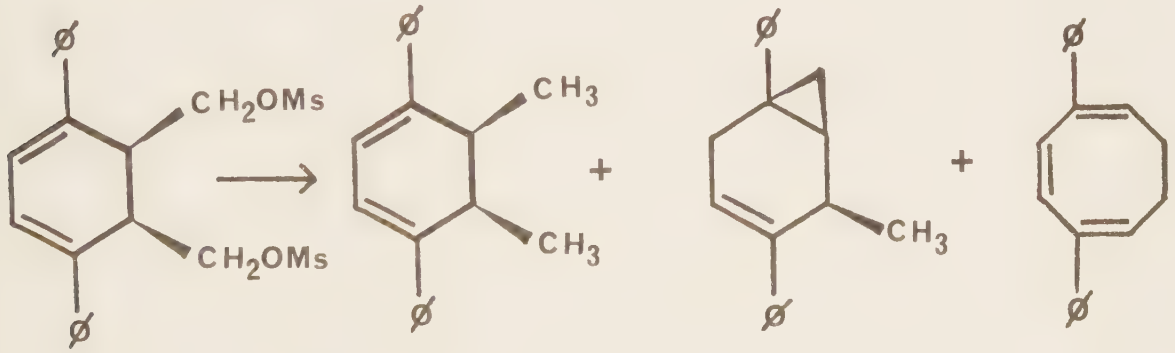
II. REACTIONS DU DIMESYLATE DU DIPHENYL-1,4 *cis*-BIS-(HYDROXYMETHYL)-5,6 CYCLOHEXADIENE-1,3

Le traitement de ce dimésylate primaire 7 par de l'aluminohydrure de lithium normal conduit au diène *cis*-diméthylé 8 (cf.chapitre III).



7 8

Si l'on utilise soit de l'aluminohydrure de lithium "anormal", soit un mélange aluminohydrure-chlorure d'aluminium 3:1, on obtient un mélange contenant essentiellement trois composés : le diène diméthylé 8, très nettement prépondérant (74% environ), le carbure isomère 9 (16%) identifié comme étant du diphényl-1,4 *cis*-méthyl-5 bicyclo [4.1.0] heptène-3, ainsi qu'un autre composé, qui est probablement le diphényl-2,5 *cis,cis,cis*-cyclooctatriène-1,3,5 (10) (7% environ).



7 8 9 10

Le composé 9 possède des caractéristiques spectrales très voisines de celles de son isomère *trans* 4, notamment son absorption UV à 233 nm (épaulement) (ε = 14000), et ses caractéristiques RMN (δ ppm, CCl_4) : 1 méthyle à 0,98 (doublet J=7 Hz) ; 2 H cyclopropaniques entre 0,75 et 1,05 (multiplet correspondant sans doute à la partie AA' d'un spectre AA'C) ; 1H cyclopropanique entre 1,4 et 1,8 (multiplet : partie C du même spectre AA'C,

couplage supplémentaire avec un hydrogène tertiaire (J=5 Hz)) ; 1 H tertiaire à 2,85 (massif dû au couplage avec un CH_3 (J=7 Hz), avec un hydrogène cyclopropanique (J=5 Hz) et avec 1 hydrogène éthylénique) ; un méthylène à 2,7(massif)(deux hydrogènes (AA') couplés avec un hydrogène éthylénique X) ; 1 H éthylénique à 5,50 (multiplet) et 10 H aromatiques vers 7,25 (massif).

Les différences observées entre les spectres de RMN de ce composé 9 et de son isomère 4 peuvent être aisément attribuées au fait qu'il s'agit d'isomères *cis* et *trans*.

La structure du composé 10 repose également sur des arguments spectraux :

. Absorption en UV à 279 nm (ε = 19000), caractéristique de triènes conjugués.

. Spectre de RMN (δ ppm, CCl_4) indiquant la présence de deux hydrogènes éthyléniques équivalents non couplés à 6,52,de 2 protons éthyléniques à 5,82 (pseudo triplet J=4 Hz par couplage avec un méthylène), de 2 méthylènes équivalents à 3,20 (pseudo doublet J=4 Hz), et de dix hydrogènes aromatiques (massif entre 7 et 7,5).

Il est remarquable que dans le cas du *cis*-dimésylate 7, nous n'observons pas la formation du composé tricyclique isomère de 3. Une application pourrait être trouvée dans sa déstabilisation due à l'interaction des deux cyclopropanes en *cis* sur le cycle, ce qui entraînerait son isomérisation en cyclooctatriène 10.

CONCLUSION

L'utilisation de certains lots d'aluminohydrure de lithium dans la réaction de substitution d'un ditosylate et d'un dimésylate primaires nous a permis d'observer des réactions anormales, conduisant essentiellement à des composés bi ou tricycliques, par formation de cyclopropanes et dont les structures et la stéréochimie ont été établies à partir de leurs caractéristiques spectrales.

Après avoir montré que ces réactions sont provoquées par la présence d'hydrure d'aluminium dans le réactif, nous avons cherché un mécanisme permettant d'interpréter les résultats obtenus : il y a très probablement participation de l'une ou des deux doubles liaisons homoallyliques, qui stabilisent le carbocation primaire. Cette assistance homoallylique est favorisée par la présence d'hydrure d'aluminium, qui est moins bon nucléophile que l'aluminohydrure de lithium.

Ces réactions étant très hautement stéréospécifiques, leur extension pourrait éventuellement permettre d'accéder aisément à certains dérivés cyclopropaniques.

PARTIE EXPERIMENTALE

Diphényl-1,4 tricyclo [5.1.0.0^{4,6}] octène-2 (3)

A. A une solution de 2g de ditosylate *trans* 1 dans 50 cm^3 de THF anhydre, placée dans un tricol de 100 cm^3, on ajoute 2,6g de $LiAlH_4$ stocké pendant 3 ans environ, et on chauffe à reflux sous agitation magnétique pendant 14 heures. Après évaporation du solvant sous pression réduite, le résidu est repris avec 200 cm^3 d'éther et hydrolysé par addition d'eau goutte à goutte. La solution éthérée est alors lavée avec 100 cm^3 d'H_2SO_4 4N, puis 2 fois avec 100 cm^3 d'eau, et séchée sur $MgSO_4$. Après évaporation du solvant on obtient des cristaux blancs (750 mg, Rdt = 87% après lavage au méthanol).

B. A une solution de 2g de ditosylate *trans* 1 dans 50 cm^3 de THF anhydre placée dans un tricol de 100 cm^3, on ajoute 1,2g de $LiAlH_4$ et 1,3g de $AlCl_3$, et on chauffe à reflux sous agitation magnétique pendant 14 heures. Après évaporation du solvant sous pression réduite le résidu est traité comme précédemment. On obtient après lavage au méthanol à 20% d'eau 843 mg (Rdt = 98%) qui contient 77% de 3, 15% de 4 et 6% de 2.

Caractéristiques de ce composé. F = 101°C.

Analyse : $C_{20}H_{18}$

Calc.% :	C : 92,98	H : 7,02
Tr. :	93,02	7,08

Spectre UV : λ_{max}^{EtOH} = 222 nm (ε = 19000).

Spectre de RMN (δ ppm, CCl_4) : 6 H entre 1 et 2 (deux massifs) ; 2 H à 5,67 (singulet) ; 10 H à 7,08 (singulet).

Spectre de masse : M^+ = 258, pics intenses à 230, 215, 180-179-178, 167-165, 154, 141, 128, 115, 91, 77 et 65.

Diphényl-1,4 *trans*-méthyl-5 bicyclo [4.1.0] heptène-3 (4)

Ce composé est séparé du *trans*-diméthyl-5,6 diphényl-1,4 cyclohexadiène-1,3(2),préparé par action de $LiAlH_4$ sur le ditosylate *trans* 1 (cf. chapitre III) ou du mélange obtenu par traitement de ce tosylate avec $LiAlH_4$ + $AlCl_3$. Le mélange est d'abord enrichi en composé 4 par plusieurs lavages successifs au méthanol (il passe presque entièrement en solution en 3 lavages). Après évaporation du solvant, le résidu obtenu est chromatographié sur colonne d'alumine, en éluant avec du pentane. Le carbure bicyclique 4 élué légèrement plus rapidement que le diène 2 peut en être séparé par plusieurs chromatographies successives, et il est obtenu avec un rendement variant de 5 à 15%.

F = 65°C.

Analyse : $C_{20}H_{20}$

Calc.% :	C :	92,26	H :	7,74
Tr. :		92,22		7,72

Spectre UV : λ_{max}^{EtOH} = 244 nm (ε = 13000).

Spectre de RMN (δ ppm, CCl_4) : 3 H entre 0,6 et 1,5 (massif) ; 3 H (1 CH_3) à 1,27 (doublet J=7 Hz) ; 2 H (1 CH_2) vers 2,7 (multiplet) ; 1 H à 3,15 (quadruplet dédoublé J=7 Hz) ; 1 H à 5,75 (triplet) ; 10 H (aromatiques) entre 7 et 7,4 (massif).

Spectre de masse : M^+ = 260, pics intenses à 245, 169, 156, 142-141, 128, 115, 91, 77 et 65.

Diphényl-1,4 *trans*-méthyl-5 bicyclo [4.1.0] heptane (5)

Ce composé s'obtient par hydrogénation catalytique partielle des composés tricyclique 3 ou bicyclique 4 (en arrêtant l'hydrogénation après fixation de deux ou d'un équivalent d'hydrogène).

Solide pâteux à température ambiante.

Spectre UV : λ_{max}^{EtOH} = structure fine centrée à 260 nm (ε = 670), absorption intense à 217 nm (ε = 11500).

Spectre de RMN (δ ppm, CCl_4) : 6 H entre 0,5 et 1,25 (multiplet) ; 6 H entre 1,25 et 2,5 (massif) ; 10 H entre 6,9 et 7,3 (2 pics intenses à 7,10 et 7,15).

Diphényl-1,4 *cis*-méthyl-5 bicyclo [4.1.0] heptène-3 (9)

Le dimésylate *cis* 7 traité dans les mêmes conditions que le ditosylate *trans* 1 (soit par $LiAlH_4$ "vieux" soit par $LiAlH_4$ + $AlCl_3$) conduit, avec un rendement pratiquement quantitatif, à un mélange contenant 74% de diène *cis* 8, 16% 9 et 7% de 10. Le mélange est d'abord enrichi en 8 et 10 par 3 lavages successifs au méthanol (pratiquement la totalité de 8 et 10 sont alors passés en solution). Ces composés sont alors séparés par chromatographies sur colonne de gel de silice ou d'alumine, en éluant avec du pentane.

Composé 8 :

Solide blanc F < 50°C

Spectre UV : λ_{max}^{EtOH} = 233 (épaulement) et 217 nm (ε = 14000, 16000).

Spectre de RMN (δ ppm, CCl_4) : 3 H à 0,98 (doublet J=7 Hz) ; 2 H entre 0,75 et 1,05 (multiplet) ; 1 H entre 1,4 et 1,8 (multiplet) ; 2 H à 2,7 (massif) ; 1 H à 2,85 (massif) ; 1 H à 5,50 (multiplet) ; 10 H entre 7 et 7,5 (massif).

Diphényl-2,5 *cis,cis,cis*-octatriène-1,3,5 (10)

F = 104-105°C.

Spectre UV : λ_{max}^{EtOH} = 279 nm (ε = 19000).

Spectre de RMN (δ ppm, CCl_4) : 4 H à 3,20 (multiplet) ; 2 H à 5,8 (pseudo-triplet) ; 2 H à 6,5 (singulet) ; 10 H entre 7 et 7,5 (massif).

Trans-diméthyl-1,2 diphényl-3,6 cyclohexane (6)

1. A partir du diphényl-1,4 tricyclo [5.1.0.$0^{4,6}$] octène-2 (3)

Une microhydrogénation effectuée sur 100 mg de composé 3 dissous dans 50 cm^3 d'acétate d'éthyle, en présence de 20 mg de palladium à 10% sur sulfate de baryum, conduit, après fixation de 3 équivalents d'hydrogène par molécule (fixation de 99,3% de la théorie) à un composé saturé 6.

2. A partir du diphényl-1,4 méthyl-5 bicyclo [4.1.0] heptène-3 (4)

Dans les mêmes conditions que précédemment, le composé 4 conduit, après fixation de 2 équivalents d'hydrogène par molécule (100,5% de la théorie) à un produit saturé qui est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (éluant : pentane).

Le carbure obtenu dans les deux cas se présente sous forme d'un mélange de deux isomères (1:3). Par recristallisations successives, l'isomère prépondérant a pu être séparé.

F = 87-88°C.

Analyse : $C_{20}H_{24}$

Calc.% :	C : 90,85	H : 9,15
Tr. :	90,99	9,06

Spectre de RMN (δ ppm, CCl_4) : 6 H (2 CH_3) à 0,76 (doublet J=6 Hz) ; 8 H entre 1,2 et 2,5 (massif) ; 10 H aromatiques à 7,13 (singulet) .

Connaissant le spectre de RMN de cet isomère, il est possible de déduire celui de l'isomère minoritaire : 6 H (2 CH_3) à 0,81 (doublet J=8 Hz) ; 6 H entre 1,2 et 2,5 (massif) ; 2 H vers 3 (massif) ; 10 H (aromatiques) entre 7 et 7,5 (massif).

Hydrogénation catalytique du *trans*-diméthyl-3,6 diphényl-1,4 cyclohexadiénique-1,3 (2)

Une microhydrogénation effectuée sur 100 mg de diène 2 dissous dans 50 cm^3 d'acétate d'éthyle, en présence de 20 mg de palladium à 10% sur sulfate de baryum conduit, après fixation de 2 équivalents d'hydrogène par molécule(fixation de 100% de la théorie) à un composé saturé qui se présente sous forme d'un mélange 1:1 (dosage par RMN sur les méthyles) de deux isomères du *trans*-diméthyl-1,2 diphényl-3,6 cyclohexane qui n'ont pu être séparés. Il s'agit des mêmes isomères que ceux obtenus précédemment (confirmé par les spectres de RMN).

Analyse : $C_{20}H_{24}$

Calc.% :	C : 90,85	H : 9,15
Tr. :	91,06	9,40

Hydrogénation catalytique du *cis*-diméthyl-3,6 diphényl-1,4 cyclohexadiène-1,3 (8)

Une microhydrogénation effectuée sur 100 mg de diène 8 dissous dans 50 cm^3 d'acétate d'éthyle, en présence de 20 mg de palladium à 10% sur sulfate de baryum conduit après fixation de 2 équivalents d'hydrogène par molécule (fixation de 100,3% de la théorie) au *cis*-diméthyl-1,2 diphényl-3,6 cyclohexane.

Analyse : $C_{20}H_{24}$

Calc.% :	C : 90,85	H : 9,15
Tr. :	90,85	9,02

Spectre de RMN (δ ppm, CCl_4) : 6 H (2 CH_3) à 0,68 (doublet J=7,5 Hz) ; 6 H entre 1,6 et 2,7 (massif) ; 2 H entre 2,75 et 3,2 (massif) ; 10 H (aromatiques) entre 7 et 7,4 (massif avec pic intense à 7,18).

C O N C L U S I O N

L'étude de dérivés du diphényl-1,4 cyclohexadiène-1,3 nous a permis de mettre en évidence la grande réactivité photochimique de ces composés, mais aussi la très haute stéréospécificité des réactions observées, prévue par les règles de conservation de la symétrie des orbitales formulées par WOODWARD et HOFFMANN.

Nous avons, pour la première fois à notre connaissance, confirmé de façon très nette la stéréospécificité conrotatoire de l'ouverture photochimique des cyclohexadiènes-1,3 monocycliques. Des deux modes d'ouverture conrotatoire possibles, nous avons montré que l'un peut être privilégié, qui pourrait faire apparaître une correspondance entre le sens de la rotation lors de l'ouverture et l'hélicité du diène.

Après avoir observé que la nature et la stéréochimie des substituants sur les sommets saturés du cycle influent sur la vitesse de photolyse, nous avons montré que la structure électronique du système cyclohexadiénique intervient également. Des mesures de rendements quantiques nous ont permis de chiffrer l'importance relative de ces différents effets. Les résultats obtenus sont en excellent accord avec les observations qualitatives faites à l'échelle préparative.

L'introduction d'une jonction par cycle court entre les sommets saturés du cycle ne nous a pas permis d'observer la réaction de photocyclisation cyclobuténique attendue prouvant ainsi qu'il est très difficile d'établir des règles générales. Il apparaît que des modifications de structure relativement mineures peuvent modifier radicalement le cours de la réaction photochimique. Chez ces composés nous avons observé des réactions de photodimérisation ou de photooxygénation provenant d'un état excité triplet, ainsi que des réactions de photoaromatisation.

Une étude qualitative par photolyse à éclairs nous a permis de déterminer la nature des états excités et l'efficacité du croisement intersystèmes pour les composés modèles étudiés. Cette efficacité est sans doute liée à la flexibilité de la molécule, un squelette rigide donnant plus facilement des réactions à partir de l'état triplet.

L'étude des diphényl-2,5 hexatriènes-1,3,5 obtenus par photolyse des dièmes précédents nous a permis de retrouver la grande majorité des réactions thermiques et photochimiques des hexatriènes et de confirmer la validité des règles de WOODWARD-HOFFMANN.

Thermiquement, nous avons observé deux modes de réaction : électrocyclisation disrotatoire en cyclohexadiène et migration sigmatropique [1,7] d'hydrogène, dont les constantes d'activation ont été mesurées. Après nous être assurés de la structure des produits obtenus, nous avons tenté d'expliquer cette différence de comportement observée chez des composés très voisins : la présence de groupements méthyle en bout de chaine sur les hexatriènes étudiés semble défavoriser l'électrocyclisation, mais elle permet une réaction apparamment très facile, la migration sigmatropique [1,7] d'hydrogène.

Photochimiquement, nous avons également observé deux types de réactions: isomérisation *cis-trans* éthylénique conduisant à un équilibre photostationnaire et cycloaddition interne [4+2] en bicyclo [3.1.0] hexène. La stéréochimie des composés ainsi obtenus a été déterminée. Nos résultats montrent qu'il est très difficile de prévoir quel type de réaction sera favorisé, nous avons cependant essayé d'en donner une interprétation aussi générale que possible, en nous intéressant en particulier à la conformation privilégiée des triènes étudiés.

Les cyclohexadiènes-1,3 étudiés n'étaient pas décrits dans la littérature (sauf l'un d'entre eux) et nous en avons réalisé la synthèse. Nous avons observé, lors de la substitution nucléophile de ditosylates (ou de dimésylates) par des ions hydrure, une réaction très différente de celle attendue : il se forme avec de bons rendements des composés renfermant un ou deux squelettes cyclopropaniques accolés au cycle à six carbones. Nous avons montré que cette réaction est provoquée par la présence d'hydrure d'aluminium dans l'aluminohydrure de lithium, et nous avons proposé un

mécanisme permettant d'interpréter les résultats obtenus : il y a très probablement participation de l'une ou des deux doubles liaisons homoallyliques, qui stabilisent le carbocation primaire. Les structures des composés obtenus ont été établies, elles montrent qu'il n'y a pas de modification de la stéréochimie lors de cette réaction, qui peut présenter par ailleurs un intérêt en synthèse.

BIBLIOGRAPHIE

1. - W.G. DAUBEN et R.L. CARGILL, Tetrahedron, 1961, *12*, 186.
2. - O.L. CHAPMAN, D.J. PASTO, G.W. BORDEN et A.A. GRISWOLD, J.amer.chem.Soc., 1962, *84*, 1220.
3. - a) P. COURTOT, Ann.Chim., 1963, *8*, 197.
   b) J. RIGAUDY et P. COURTOT, Tetrahedron Letters, *1961*, 95.
4. - D.H.R. BARTON, Helv.Chim.Acta, 1959, *42*, 2604.
5. - a) R. SRINIVASAN, J.amer.chem.Soc., 1961, *83*, 2806.
   b) R.J. DE KOCK, N.G. MINNAARD et E. HAVINGA, Rec.Trav.chim.,1969, *79*,922.
6. - J.E. BALDWIN et S.M. KRUEGER, J.amer.chem.Soc., 1969, *91*, 6444 et travaux antérieurs cités dans cet article.
7. - H. PRINZBACH et E. DRUCKREY, Tetrahedron Letters, *1965*, 2959.
8. - P. COURTOT et J.M. ROBERT, Bull.Soc.chim., *1965*, 3362.
9. - P. COURTOT et O. LE GOFF-HAYS, Bull.Soc.chim., *1968*, 3401.
10. - H. PRINZBACH , H. HAGEMANN, J.H. HARTENSTEIN et R. KITZING, Chem.Ber., 1965, *98*, 2201.
11. - B. FUCHS et S. YANKELEVITCH, Israel.J.Chem., 1968, *6*, 511.
12. - E. VOGEL, W. GRIMME et E. DINNE, Tetrahedron Letters, *1965*, 391.
13. - D.S. GLASS, J.W.H. WATTHEY et S. WINSTEIN, Tetrahedron Letters, *1965*, 377.
14. - E.J. COREY et A.G. HORTMAN, J.amer.chem.Soc., 1965, *87*, 5736.
15. - a) E. HAVINGA et J.L.M.A. SCHLATMANN, Tetrahedron , 1961, *16*, 146.
   b) E. HAVINGA, Chimia, 1962, *16*, 146 et travaux antérieurs cités dans ces articles.
   c) G.M. SANDERS, J. POT et E. HAVINGA, " Progress in the Chemistry of Organic Natural Products ", Vol.*27*, Springer-Verlag, Vienne, 1969,p.131.
16. - M. MOUSSERON-CANET et J.P. CHABAUD, Bull.Soc.chim., *1969*, 308.
17. - E.E. VAN TAMELEN et S.P. PAPPAS, J,amer.chem.Soc., 1963, *85*, 3297.
18. - J. SCHWARTZ, Chem.Comm., *1969*, 833.
19. - J.B. BREMNER et R.N. WARRENER, Chem.Comm., *1967*, 926.
20. - W.G. DAUBEN et G.J. FONKEN, J.amer.chem.Soc., 1959, *81*, 4060.

21. - A. WINDAUS, J. DIMROTH et W. BREYWISCH, Ann.Chem., 1940, *543*, 240.

22. - a) J. FONKEN et K. MEHROTRA, chem. and Ind., *1964*, 1025.
b) K. MEHROTRA, Thèse, Université du Texas, Austin, *1966*.

23. - W.G. DAUBEN et R.M. COATES, J.amer.chem.Soc., 1964, *86*, 2490.

24. - W.G. DAUBEN et R.M. COATES, J.org.Chem., 1964, *29*, 2761.

25. - P. COURTOT et J.Y. SALAÜN, résultats non publiés.

26. - K. FUKUI et H. FUJIMOTO, Bull.chem.Soc.Jap., 1967, *40*, 2018 et travaux antérieurs cités dans cet article.

27. - H.C. LONGUET-HIGGINS et E.W. ABRAHAMSON, J.amer.chem.Soc., 1965, *87*, 2045.

28. - a) L. SALEM, J.amer.chem.Soc., 1968, *90*, 543 et 553.
b) L. SALEM, " The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems ", Benjamin, New-York, 1966.

29. - W.TH.A.M. VAN DER LUGT et L.J. OOSTERHOFF, Chem.Comm., *1968*, 1235 ; J.amer.chem.Soc., 1969, *91*, 6042.

30. - a) R.B. WOODWARD et R. HOFFMANN, Angew.Chem.Internat.Ed., 1969, *8*, 781 et travaux antérieurs cités dans cet article.
b) R.B. WOODWARD et R. HOFFMANN, " The conservation of Orbital Symmetry", Verlag Chemie, Academic Press, Weinheim, 1970.
- c) NGUYÊN TRONG ANH, " Les règles de WOODWARD-HOFFMANN ", Ediscience, Paris, 1970.

31. - G.J. FONKEN, Tetrahedron Letters, *1962*, 549.

32. - R.G. WILLIAMS, Thèse, Université de Californie, Berkeley, 1966.

33. - E.N. MARVELL, G. CAPLE et B. SCHATZ, Tetrahedron Letters, *1965*, 385.

34. - R.L. AUTREY, D.H.R. BARTON, A.K. GANGULY et W.H. REUSCH, J.Chem.Soc., 1961, 3313.

35. - R. SRINIVASAN, J.amer.chem.Soc., 1961, *83*, 2806.

36. - K.J. CROWLEY, Tetrahedron Letters, *1965*, 2863.

37. - K.A. MUSZKAT, D. GEGIOU et E. FISCHER, Chem.Comm., *1965*, 447.

38. - H. PRINZBACH, H. HAGEMANN, J.H. HARTENSTEIN et R. KITZING, Chem.Ber., 1965, *98*, 2201.

39. - J. MEINWALD, A. ECKELL et K.L. ERICKSON, J.amer.chem.Soc., 1965, *87*, 3532.

40. - G.R. EVANEGA, W. BERGMANN et J. ENGLISH,Jr., J.org.Chem., 1962, *27*, 13.

40 bis. - W.G. DAUBEN et P. BAUMANN, Tetrahedron Letters, *1961*, 565.

41. - a) W.G. DAUBEN et J.H. SMITH, J.org.Chem., 1967, *32*, 3244.
b) J.H. SMITH, Thèse, Université de Californie, Berkeley, 1967.
42. - A. PADWA et S. CLOUGH, J.amer.chem.Soc., 1970, *92*, 5803.
43. - P. COURTOT et R. RUMIN, Bull.Soc.chim., *1969*, 3662.
44. - P. COURTOT et R. RUMIN, Tetrahedron Letters, *1968*, 1091 ; n° 30,erratum.
45. - P. COURTOT et R. RUMIN, Bull.Soc.chim., *1969*, 3665.
46. - P. COURTOT et R. RUMIN, Tetrahedron Letters, *1970*, 1849.
47. - U. WEISS, H. ZIFFER et E. CHARNEY, Tetrahedron, 1965, *21*, 3105.
48. - C.G. HATCHARD et C.A. PARKER, Proc.Roy.Soc.A.,1956, *235*, 518.
49. - H. PRINZBACH, R. KITZING, E. DRUCKREY et H. ACHENBACH, Tetrahedron Letters, *1966*, 4265.
50. - B. FUCHS, J.Chem.Soc.C., *1968*, 68.
51. - C.S. FOOTE et S. WEXLER, J.amer.chem.Soc., 1964, *86*, 3881.
52. - J. RIGAUDY, " I.U.P.A.C. Organic Photochemistry ", *2*, Butterworth, Londres, 1967, p.169.
53. - a) R.D. STOLOW et M.M. BONAVENTURA, J.amer.chem.Soc., 1963, *85*, 3636.
b) R.D. STOLOW, M.M. BONAVENTURA et J.W. LARSEN, J.org.Chem., 1963,*28*,2862.
54. - H.O. HOUSE, " Modern Synthetic Reactions ", Benjamin, New-York, 1965,p.23.
55. - a) H.E. ZIMMERMAN et G.E. SAMUELSON, J.amer.chem.Soc., 1967, *89*, 5971 ; 1969, *91*, 5307.
b) H.E. ZIMMERMAN et G.A. EPLING, J.amer.chem.Soc., 1970, *92*, 1411.
c) J.S. SWENTON, A.R. CRUMRINE et T.J. WALKER, J.amer.chem.Soc., 1970, *92*, 1406.
56. - A.S. ONISHCHENKO, " Diene Synthesis ", Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, 1964, p.197.
57. - K.E. LEWIS et H. STEINER, J.chem.Soc., *1964*, 3080.
58. - B.S. SCHATZ, Dissertation Abst.B 27, 1967, 3870.
59. - K.W. EGGER, Helv.Chim.Acta, 1968, *51*, 422.
60. - P.J. WAGNER et G.S. HAMMOND, " Advances in Photochemistry ", Vol. *5*, Interscience, New-York, 1968, p.21.
61. - R.S.H. LIU et Y. BUTT, J.amer.chem.Soc., 1971, *93*, 1532 et travaux antérieurs cités dans cet article.
62. - N.C. BAIRD, Communication au 3e Symposium de Photochimie, St.Moritz, Juillet 1970.

63. - K. FUKUI, Tetrahedron Letters, *1965*, 2427.

64. - A.L. SCHULTZ, J.org.Chem., 1971, *36*, 383.

65. - G.C. CHARLOT, " Analyse Qualitative Rapide des Cations et des Anions ", Dunod, Paris, 1961.

66. - W.T. SMITH,Jr. et R.L. SHRINER, " The Examination of New Organic Compounds ", Wiley, New-York, 1956, p.119.

67. - a) L.F. FIESER et M.J. HADDADIN, J.amer.chem.Soc., 1964, *86*, 2392.
b) L.F. FIESER, " Organic Experiments ", D.C. Heath et Cie, New-York, 1964, p.122.

68. - K. ALDER et M. SCHUMACHER, Ann.Chem., 1951, *571*, 87 ; Chem.Ber., 1959,*92*,822.

69. - R. GRANGER, J. BOUSSINESQ, J.P. GIRAUD et J.C. ROSSI, C.R.Acad.Sci.C., 1967, *264*, 1717.

70. - W.S. WADSWORTH,Jr. et W.D. EMMONS, J.amer.chem.Soc., 1961, *83*, 1733.

71. - A.V. DOMBROVSKII, Dokl.Acad.Nauk.S.S.S.R., 1956, *111*, 827.

72. - G. DREFAHL et G. PLOTNER, Chem.Ber., 1958, *91*, 1274.

73. - F. BERGMANN, J. WEIZMANN et D. SCHAPIRO, J.org.Chem., 1944, *9*, 408.

74. - J.A. OSBORN, F.H. JARDINE, J.G. YOUNG et G. WILKINSON, J.Chem.Soc.A., *1966*, 1711.

75. - J.F. BIELLMANN et H. LEISENFELD, C.R.Acad.Sci.C., 1966, *263*, 251.

76. - J.A. MOORE et D.E. REED, " Organic Synthesis ", 1961, *41*, 16.

77. - Y. HIKINO et P.DE MAYO, Chem.Comm., *1965*, 550.

78. - J. TADANIER, J.org.Chem., 1966, *31*, 2124 et 3204.

79. - K.B. WIBERG et J.G. PFEIFFER, J.amer.chem.Soc., 1970, *92*, 553.

80. - A.E. FINHOLT, A.C. BOND,Jr. et H.I. SCHLESINGER, J.amer.chem.Soc., 1947, *69*, 1199.

81. - E. WIBERG, Angew.Chem., 1951, *63*, 485.

82. - E.L. ELIEL, " Record of Chemical Progress ", 1961, *22*, 129.

VU

Le Président du Jury,

P. SAUMAGNE

VU

Le Directeur de l'U.E.R.
des Sciences de la Matière et de la Mer,

A. LUCAS

Vu et permis d'imprimer,
BREST, le 27 mai 1971
Le Président de l'Université
de Bretagne Occidentale,

R.F. LE BRIS

UNIVERSITÉ DE BRETAGNE OCCIDENTALE